

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

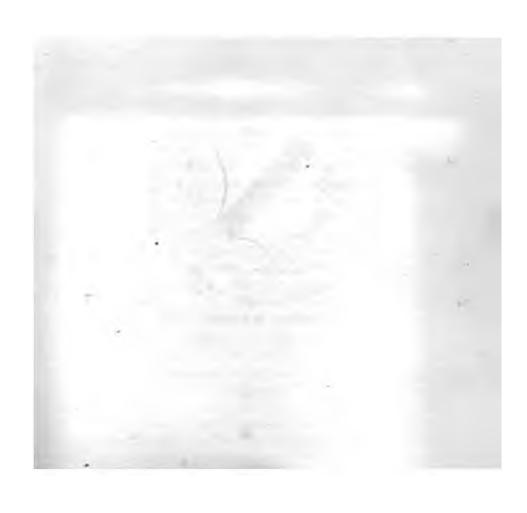
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/





E.BIBL. RADCL

Pc. 193 @ 229.



•		

-			
		•	



## **Jahresbericht**

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

# Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1853.

Glessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.



E.BIBL, RADCL

Per 195 6 228.





	•		

·		

### reinen, pharmaceutischen und technischen

# Chemie,

# Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1853.

	-	

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte, tibernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie und namentlich der analytischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Prof. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Justus Liebig. Hermann Kopp.

			•	
<b>L</b>				

### Inhaltsverzeichnifs.

#### Physik und physikalische Chemie.

Allgemeines		•		•	:		
Methode der kleinsten Quadrate	•	•	•			•	•
Molecularwirkungen					•		
Capillaritätserscheinungen .							
Leidenfrost'scher Versuch (s. g.	sphär	oĭdale	r Zu	tand)			
Endosmose	•			. '			
Atomenlehre	_			_			
Amorphismus und Krystallisation							
Krystallbildung							
Beziehungen zwischen Zusammer	setzu	ne u	nd Kr	vstall	form		
Bestimmung des specifischen Ger					•		
Beziehungen zwischen Zusammen			pec. G	ewich	t un	d Kry	
stallform			•			. •	. 1
Wärmelehre							. 1
Wärmeentwickelung beim chemis	Ichen	Proc	els.	•	•	•	. 10
Wärmeentwickelung bei der Elec			~	•	•	•	. 8
Mechanische Theorie der Wärme	•		•	•	•	•	. 8
Mechanische Wirkung chemisc		Criifte		•	•		. 4
Mechanische Wirkung erhitzte				Anw	endur	ız de	-
Wärme als Betriebakraft							. 5
Folgerungen aus der mechanis	chen	Wärz	nethe	orie			. 6
Abkühlung bei Ausdehnung de			•		•		. 6
Mechanische Theorie thermoële			Ström	е			. 6
Ausdehnung; Thermometrie .							. 7
Specifische Wärme							. 7
Latente Schmelswärme; Gefriere	n						. 8
Dichte und Spannung gesättigt		ämpfe	e; V	erdan	pfun	g vo:	n
Wasser; Hygrometer; Berec		_			_	_	
maschinen	. `	•	. •				. 8
Wärmeleitung in Metallen, in or	ganis	chen	Subst	anzen	ı		. 8
Wärmestrahlung; Sonnenwärme;						lzes	. 9
Bewegungslehre							. 10
Allgemeine Bewegungslehre; Prin	nein d	ler Er	haltu	ng der	lebe	ndige	•
Kräfte							_ . 10

Gesetz der Kraftumwandlung	•		. 104
Messung von Geschwindigkeiten		•	. 107
Bewegung ohne Kraft	•.		. 108
Umwandlung geradeliniger Bewegung in kreisförmi			. 108
Theorie der Rotationsbewegung; Centrifugalkraft	; Sc	hwung	-
kraft; Rotationsmaschine	•		. 109
Neue Anwendung der Fallmaschine	•		. 110
Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper .			. 112
Widerstand von Baumaterialien	•		. 112
Elasticität fester Körper, der Metalle		•	. 113
Stofs fester Körper	•	•	. 121
Gleichgewicht und Bewegung tropfbar flüssiger Körp	er		. 121
Oberflächen rotirender Flüssigkeiten			. 121
Hydrodynamik; Hydraulik; Wasserwellen .			. 123
Gleichgewicht und Bewegung gasförmiger Körper			. 123
Verdichtung von Gasen an starren Körpern .			. 123
Ausfluss von Gasen			. 126
Luftpumpe; Manometer; Barometerper	adel		. 127
Physik der Erde; Gestalt und Dichte derselben .			. 129
Beweis für die Axenumdrehung der Erde; Aender	ung	ier Ro	-
tationsaxe der Erde			. 129
Wasserwellen; Mecressonde; Regenmesser .			. 130
Höhenmessung mit dem Barometer; Druck der	Atmo	sphäre	;
Beobachtungen bei Luftfahrten; Anemograph		-	. 181
Akustik			. 1 <b>8</b> 6
	•	•	
	•		. 136
	•	•	. 138
Schwingungen von Luftsäulen	•	•	. 142
Einflus der Bewegung von Schall- und Lichtquelle	n au	f Ton	
höhe und Farbe	•	•	. 143
Wissenschaftliche Bestimmung der Temperatur .	•	•	. 143
Anwendung der akustischen Gesetze in der Architect	ur	•	. 144
Optik			. 145
Phosphorescenz			. 145
Photometrie	•	•	. 145
Geschwindigkeit des Lichtes	•	•	. 149
Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes; Trans		aahuuin	
The state of the s	CIDEL	BCII W III	
	•	•	
	•	•	
Beugung des Lichtes	•	•	. 153
Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes	•	•	. 153
Metallspiegel; magische Spiegel der Chinesen	•		. 155
Metallische Reflexion an nicht metallischen Substanz	en	•	. 156
Brennlinie durch Brechung an einem Kreise .	•		. 159

Inhaltsverzeichnis.	VII
Farben dicker Platten	. 159
Fraunhofer'sche Linien	. 167
Epipolisirtes Licht	. 167
Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes	. 167
Farbentheorie; Theorie der Farbenmischung	. 176
Analogie zwischen den Farben und Tönen	. 178
Polarisation durch Brechung in Metallen	. 179
Brechung in einaxigen Krystallen	. 179
Farbenringe in einaxigen Krystallen	. 184
Epoptische Farben der Krystalle in polarisirtem Lichte .	. 184
Photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Kry	
stallplatten	. 186
Bestimmung des Winkels der optischen Axen; Winkel der opt	
schen Axen zweiaxiger Krystalle	
Farbenerscheinungen in doppelbrechenden Prismen, an gekühlte	
Gläsern im zurückgeworfenen Tageslichte	. 192
Erscheinungen an angefressenen Krystallflächen, an aufgestriche	
nen Krystallpulvern	. 192
Drehungsvermögen organischer Substanzen; Beziehungen zw	
schen dem optischen, chemischen und krystallographische	
Verhalten der Körper	. 198
Absorption des polarisirten Lichtes in doppelbrechenden Krystalle	
8. g. künstliche Turmaline	. 197
Polychroïsmus; Oberflächenfarben	. 198
Optik der Atmosphäre; Farben trüber Medien und der Atmo	
sphäre insbesondere	
Brechung des Lichtes in der Luft; Luftspiegelung; Alpglühe	
Hof um den Mond; concentrische Regenbogenkreise; Regen	
bogen auf einer Wasserfläche gesehen; überzählige Regen	
bogen	. 211
Prische Apparate : Interferenzoscop; Dicatopter; Apparat zu	
Mischung prismatischer Farben; Mikroscop; Mikrometer	•
Saccharimeter	. 218
hysiologische Optik: Theorie des Auges	. 216
Veränderungen im Auge bei der Anpassung	. 216
Irradiation und verwandte Erscheinungen; Hof um Kerzen un	
Flammen; subjective Gesichtserscheinungen	. 218
Mischton aus farbigen Gläsern vor beiden Augen	. 228
Gedächtnis für Linearanschauungen; Beurtheilung verticale	
und horizontaler Richtungen	. 228
Pseudoscop; objectives Thaumatrop; stroboscopische Scheiben	
Stereoscop	. 224
Ueber die lichtempfindlichen Theile der Netzhaut; unempfind	
	. 225
Verhalten der unsichtbaren Strahlen zu den Augenmedien	. 282

#### VIII

#### Inhaltsverzeichniss.

Chemische Wirkungen des Lichtes; Photographie	. 283
Photographische Stahlstiche; Photographie auf Stahlplat	ten,
	. 286
Photographische Abbildungen mit dem Kalklichtmikroscop,	für
das Stereoscop	. 242
Heliochromie	. 243
Jodbilder	. 245
Magnetismus	. 246
Magnetismus	
Electromagnetismus; electromagnetische Maschine	
Erdmagnetismus; Messung der Inclination mit dem Magn	
meter; Declination	. 250
Magnetismus der Felsarten	. 258
Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper	
Diamagnetische und magnetische Versuche Circularpolarisation in comprimirtem Glase	. 257
Electricität	
Neue Quelle der Electricität (durch Bewegung)	
Reibungselectricität; electrische Anziehung und Abstofsung	· 258
- A A	
N	
	. 267
Polarisation	. 272
	. 273
Leitungswiderstand, Grundmaß desselben; Leitungswiderst	
tropfbarer Flüssigkeiten; Leitungsvermögen der Gase .	. 274
Electrolyse; Wanderung der Bestandtheile	. 278
Electrolytisches Gesetz	. 279
Voltametrische Messungen	. 281
Electrothermische Zersetzungen	. 283
	. 285
Electrisches Licht	. 287
Thermoëlectricität	. 288
	. 293
Induction durch Entladung der Flaschenbatterie	
Gespannte Electricität durch Induction	. 294
Entladung des Inductionsfunkens durch unvollkommene Leiter	
Magneto-Inductionsmaschine; Commutator	. 302
Physiologische Electricität	. 304
Electrische Telegraphie	. 305

Cadmium: Verbindungen desselben

Zinn; Verbindungen desselben

Inhaltsverzeichnis.

IX

867

868

#### Inhaltsverzeichnis.

Blei; salpeters. Blei	oxyd									. 369
Eisen; Eisenoxydhy	drat ;	salp	eters.	Eise	noxy	ď	•		•	. 370
	•									. 371
Kobalt; Kobaltoxyd										. 372
Kupfer; schwefligs.										g
des Chloramn										. 372
Quecksilber; Queck										
dungen; sch										
phosphors. Qu		ilbero	xyd;	Que	cksilt	erchlo	ridvei	bind	ungen	
Palladium; Palladan		•	•	•	•	•	•	•	•	. 382
Neues Metall in I	Platin	erz	•	•	•	•	•	•	•	. 389
	0	rga	nisc	he (	Che	mie.				
Allgemeines										. 390
Constitution der	organ					mehrt	asisch	ien S	äuren	890
Ueber die Constit										. 395
Cyanverbindung				-						. 401
Blausäure .					:	•		•		. 401
Cyannickel-Cyank										
gen des Cyans										
Ferrocyanwasserst										
Silbers .		-						. `		. 405
Nitroprussidverbin	dunge	en								. 406
8. g. Schwefelcya	n ; 80	hwef	elcya	nkali	ım					. 406
Organische Säus	<b>-e</b> n :	nd.	d a h i	n G	a h ä					. 407
Oxalsäure .			4 . 41		СЦО	. gos	:	•	·	. 407
Aepfelsäure .	•	:	:	•	•	•	:	•	•	. 409
Citronsaure .										. 412
Weinsäure .			•							. 414
Traubensäure	•									. 422
Destillationsproduc	cte d	er W	einsä	ure ;	Py	rotraul	ensät	ıre ;	Pyro	<b>)</b> -
weinsäure						•				. 424
Fettsäure .										. 429
<b>Cam</b> phersäure										. 480
Pyroschleimsäure								•		. 431
Milchsäure .	•					•	•			. 431
Benzoësäure .	•	•		•		• .			•	. 431
<b>Ange</b> licasäure				•		•	•	•	•	. 431
Zimmtsäure; Ni tre	ozimn	atsäui	re	•	•	•	•	•	•	. 433
	•		•	•	•	•	•	•	•	. 433
Kinogerbstoff	•		•	•	•	•	•	•	•	. 434
Gallussäure; Pyro	gallus	säure		•	•	•	•	•	•	. 435
		•	•	•	•	•	•	•	•	. 436
Essigsaure ; Aldeh	yd				•	•	•	•	•	. 486

10816	verzeichn	****					XI	
Propionsaure (Metacetonsaure)							488	
Buttersäure							489	
Valeriansäure					•		439	
Capronsäure		•		•	•		440	
Stearinsäure							440	
Fette Säuren in Fuselöl .		•			•	•	441	
Fette Säure im Erdnussöl .					•		442	
Fette Säuren im Rapsöl .			•			•	448	
Fette Säuren im Rindstalg .		•	•		•	-	445	
Fette Säuren in der Butter .		•	•	•	•		447	
Sauren des Cantharidenfetts		•	•	•	•	-	449	
Ueber die Zusammensetzung ein	•						450	
Einwirkung von Chlor und Bro							450	
Künstliche Fette ; Verbindungen	•				•	•	451	
Anthranilsäure, Benzaminsäure			ure	•	•	•	456	
Pikrinsäure	• •	•	•	•	•	•	459	
Harnsäure		•	•	•	•	•		
Hippursäure	• •	•	•	•	•	•	462	
Amide; über die Constitution de				•		•	468	
Organische Basen							467	
Methylamin; Aethylamin; Amyl	amin .			•			467	
Tetrāthylammonium			.•			•	467	
Organische Basen aus dem Chle	orelayl .	•	•		•	•	468	
Anilin . •		•	•	•	•	•	469	
Toluidin		•	•	•	•	•		
Nicotin; Aethylnicotin		•	•	•	•	•		
Amarin; Furfurin; Anisin .		•	•	•	•	-	471	
China - Basen : Chinidin und		•		in ur	ıd Ci			
chonicin; Chinoïdin; Chini				•	•	•	472	
Papaverin			• •	•	•	•	476	
Morphin und Derivate desselben		•	•	•	•	•	476	
Codeïn; Aethylcodeïn			:	•		•	477	
Basen aus Peganum Harmala (1			rmin ;	Nitro	harm	<b>8</b> -	450	
<b></b>			•	•	•	•	478	
Helleborin		•	•	•	•	•	482	
Alkohole und dahin Gehöri					•	•	482	
Verbindungen von Alkoholradica			en	•	•	•	482	
Stannmethyl; Stannäthyl; Sta	•	•			•	•	482	
Bleiäthyle; Cadmiumäthyl .		•	•		•	•		
Arsenäthyle		•	•	•	٠.		487	
Stibäthyl			•	•	•		496	
Selenäthyl; Schwefeläthyl; Cyar			•	•	•		497	
Aether anaestheticus; Chloro				•			500	
Salpetrigs. Aethyloxyd; essigs.	Aethylox	vd : c	ans.	Aethy	loxyd		501	

Neue Bildungs	weisen	zusai	nmen	gesetz	ter A	ether	arten				502
Propylalkohol							•				503
Caproylalkohol		•				•	•				504
Oenanthylalkol	ol ; Ca	pryla	lkoho	1.							505
Flüchtige Oel	е.										510
Bittermandelöl											510
Kümmelöl .											511
											512
Wurmsamenöl Gel der Pichu	rimboh	nen									514
Hopfenöl											515
Limettenöl .											516
Rainfarnöl .											517
Sassafrasöl .											517
Thymianöl .			•	•					•		517
Thymianöl . Terpentinöl .											519
Asphaltöl .						•					524
Bildung von T	heer u	. a. :	aus ö	lbildeı	ndem	Gase		. •	•		525
Farbstoffe .											526
Farbstoffe . Farbstoffe aus	der K	rabbw	rurzel								526
Farbstoff der s	. g. cl	inesi	chen	Gelbb	eere	n und	der s	s. g.	chin	esi-	
schen Gel	bschote	n.				•	•		•	•	535
Farbstoff in de									•		536
											537
Zucker; Holz: Zucker		•	•	•	•	Ċ		•			
Holz; Destilla	tionenr	oducte	dess	elhen	•	•	•		•		
Schiefsbaum	wolle (	Pyro	r vlin)	· Xvl	oïdin	•	•		•		
Eigenthümlic		-				•					550
Aesculin .						•	•	•	•	•	
					•	:	•	•	•	٠	
Fraxinin .					•		•	•		•	
	•	•		•	•	•	•	•	•	•	
				•	•	•	•	•	•	•	
Capsicin .	•	•	•				•	•	•	•	
Laurin Phycit	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Pflanzenchem		•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Pflanzenchem	ie.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Pflanzenathmen			•	•	•		•	•	•	•	
Pflanzenernähr			•	•	. •	•	•	•	•	•	
Untersuchung						ornutu	ım	•	•	•	
Meerzwiebel .	•	•	•					•	•	•	
Binden Lactucarium ;	•		•	•	•	•	•	•	•		
Lactucarium; Rother Farbst	Aloësa	ft.	•	•	•	•	•	•	•	•	
Bother Farbst	off der	Blätt	er; C	cabl	ätter	•	•	•	•		
Mohn; Paradio	eskörne	r; K	ürbis :	; Rof	skastı	anie			•	•	
A mistalashis al	amatic:	a . II.		<b>ah</b>		2	mbmla.		_		KCC

Ir	haltsv	erzei	chnis	١.					ХШ
Corydalis bulbosa; Spiraea	ulmar	ia							568
Pinus sylvestris	•			•	•	•	•		570
Asche von Kartoffelknolle	n , Cie	chor	ienwu	rzel,	Rha	barbe	rwur	zel,	
·Salix vitellina, Erica	carnea	und	Call	una v	ulgaı	is, v	ersch	ie-	
denen Bromusarten, Ly	copodi	ien,	Wick	ensan	en,	versch	ieder	ıen	
Gummiarten			•						580
Nähere Bestandtheile d							_		587
Eiweißartige Substanzen							•		
Leucin und Tyrosin .			•						587
Harnstoff						•	•		
Allantoin						•			
Allantoïn	_	:				•		•	
Thierchemie					•	•			598
Athmen				•	·	•	:		598
			•	•		•			594
						Ċ	•		602
Milch		•	•	:	:	:		•	
Schweiß; Speichel; Chylu	18: H	onio	· Flei	ischfli	aniol	eit :	Fläss	io-	000
keit der Thymusdrüse							LIUDO	• <b>6</b> -	
				•			:		610
Gehirn	n .	•	•	•	:	•	•		614
Seide	ш	•	•	•	•				615
Gallensteine	•	•	•	•	•	•			616
Carrensteine	•	•	•	•	•	•	•	•	010
Anal	ytisel	he	Che	mie	•				
Volumetrische Analyse im A	llgemei	inen							617
Anwendung des Chlors in de	r Ana	lvse			•				680
Analytische Methoden der E	cole de	s M	ines						688
S. g. Analyse auf dem Mitte									
Entlemana non Colmick hai	A malua								840
Reagens auf reducirende Kör	per								640
Prüfung der Knochenkohle;	Bestin	ımuı	ız der	Kol	lensä	ure			640
Phosphor; Phosphorsaure									641
Schweselkohlenstoff; Schwese	lsäure				•				
Schwefelkohlenstoff; Schwefe Chlor; Salzsäure; Chlorkalk	und B	raun	stein						644
Jod .				•			•		
Jod	-		•			•			650
Salpetersäure; Bestimmung	des 8	alne	tergel	alta i	m 8	hiels	oulve		
Ammoniak		-	_						657
Aschen - Analyse	•		•	•	•	:	:		660
	•		•	•					660
Bestimmung von Alkalien Trennung der Magnesia von	den ≜1	Ikeli	en	•	•	•	:		663
Hydraulischer Kalk	aun A		V.1	•	•	•		•	
Arsen; Reduction von Arsen	hnd	And	· imor	miss	elst	Carri Carri	ralin:	n :	
Verhalten des Schwefe									668
A THE PART OF STATE O	····· · · · · · · · · · · · · · · · ·	, =u	TO THIS	·44. 4		•	•	•	~~~

#### Inhaltsverzeichnis.

0	к	п	n	٠

m			•	•	•		•
olybdänsäure	•		•		•		
en; Eisenoxydul; phosphor				erze ;	Guí	seiser	1
ennung des Mangans von E				•	•		
ennung des Chromoxyds von				•	•		
kennung von Nickel und Ko	obalt;	Trenn	ung de	erselb	en		
nk; Trennung von Zink und	d Kup	fer .		•		•	
ennung von Kupfer und Nicl	kel; d	es Kupf	ers voi	a Zink	und	Nick	el
des Kupfers von Que	cksilbe	r, des	Mang	gans	von	Kob	alt
Nickel, Zink		•	•	•	•		
kennung von Blei in Schwe	felsäur	e .	•	•	•		
rhalten von Cyanpalladium u							
alyse von Cyanverbindung	en;	Cyanwa	ssersto	ff, S	chwe	felcy	an-
wasserstoff; Ferridcyank	alium		•		•	•	
rbstoff	•			•			
inin; Chinidin			•				
ychnin	•		•		•	•	
fsuchung organischer Gifte			•	•	•		
kennung von Alkohol in ätt			en .		•	•	•
üfung fetter Oele, der Butte	er u. s	B	•		•		
stimmung von Harnstoff und	d Chlo	o <b>rnat</b> riu	m, na	mentl	ich i	n He	LT
ıtanalyse						•	
parate				•			
en-, Brunnen-, Quell- un	d Flui	swasser					
Techi		e Ch	emie	•			
talle und Legirungen			•		•		
Eisen, Gewinnung desselben	ı; Sta	hl .					
Verkupferung von Eisen	•						
Kupfer; Bronze; Messing							
Nickel; Schlacke vom Nicke	elschm	elzen					
Gewinnung von Gold und	Silbe	r; 8ch	eidung	des	Silb	ers s	u
Werkblei							
Gold - und Silberlegirunge	en .						
Verschiedene Legirungen							
uren und Salze .							
Schwefelsäure						•	•
Cesigeäure aus Holzessig			:	•		:	
Darstellung salpeters. Salze			•		•	•	•
Soda		•	•		•	•	
Alaunfabrikation			•	•	•	•	•
Verhütung von Kesselstein		•	•	•	•	•	•
Chroms. Kali		•	•	•	•	•	
Chroms. Bleioxyd .		· ·	•	•	•	•	•
<b></b>	•	• •	•		•		

Inhaltsverzeichnis.	XV
Saharafala Disiarand	`
Schwefels. Bleioxyd	. 786
Bleiweiß	786
Cyankalium; Blutlaugensalz	788
Seife	789
■ lasbereitung; Töpferei	740
Urangelb	
Emailfarben und Glasuren	740
Chamottesteine	741
	741
Wasser vom Trockenlegen der Felder . Absorptionsfähigkeit des Bodens für Dünger	748
Conserviren des Düngers; Guano	748
70	749
hrungsmittel	
Fleisch	751
Thee; Kaffee und Surrogate desselben	751 751
Zuckerfabrication	752
Getreide	758
Mehl; Brod; Kleie	756
Kartoffeln; Knollen der Kaiserkrone	757
Bier; Branntwein	758
	759
ennstoffe und Beleuchtungsstoffe	
Torf; Braunkohlen; Steinkohlen	760
Holzverkohlung .	
Wasserstoffgas zum Heizen und Beleuchten; Gasbeleuchtung	
Takbriation von Stearin, von Paraffin u. a.	
wendung der Pflanzenfaser; Färberei	767
Bösten des Flachses	161 767
Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern	768
Theorie der Färberei	768
Theorie der Färberei	768
Rappfärberei; Indigfärberei; Färben mit Molybdänsäure	
Verhalten und Bereitung von Oelfarben	771
	- · • • •
Mineralogie.	
▶ l lgemeines : Isomorphie zwischen den Basen BO und E	P A .
Leitungsfühigkeit der Mineralien für die Electricität; Min	
systeme; Hohlräume und Einschlüsse in Mineralien .	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Metalloïde: Diamant (Carbon)	774
Metalle : Gold; Platin; Blei; Eisen	774

Telluride: Tellursilber; Blättertellur; Tetradymit	776
Antimonide und Arsenide: Antimonsilber; Arseniksilber; Speiskobalt; Arsenikkies (Danaït); Nickelarsenikglanz	777
Selenide und Sulfuride: Selenquecksilber; Kupferglanz; Zinkblende; Molybdänglanz; Schwefelkies; Chiviatit; Carrolit; Zinnkies; Schwefelarsenik; Zinkenit; Berthierit; Kupferwismuthglanz; Fahlerz; Polybasit; Sprödglaserz; Rothgiltigerz; Voltzin	779
Wasserfreie Oxyde: Kupferblüthe und Rothkupfererz; Rutil; Anatas; Eisenglanz; Titaneisenerz (Ilmenit); Korund; Quarz (Feuerstein, Beckit); Antimonoxyd (Senarmontit)	786
Wasserhaltige Oxyde: Opal; Brucit (Nemalit); Hydrargillit (Gibbsit); Diaspor; Nadeleisenstein (Lepidokrokit); Braun-	
eisenstein (Behnerz)	790 798
Wasserfreie Silicate mit Basen R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Staurolith; Andalusit; Disthen (Monrolit, Wörthit); Bamlit	794
Wasserfreie Silicate mit Basen RO: Zirkon; Wollastonit, Augit und Salit (Hudsonit); Rhodonit (Fowlerit); Bronzit; Aegyrin; Hornblende (Cummingtonit, wasserhaltiger Anthophyllit); Olivin	795
Wasserfreie Silicate mit Basen R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und RO: Dichroït; Allanit; Idokras (Heteromerit); Granat (Polyadelphit); Euklas; Beryll; Elaeolith; Wernerit (Mejonit, Skapolith, Glaukolith, Nuttalit); Petalit; Weissigit; Spodumen (Killinit); Feldspathe (Gruppenisomorphismus); Orthoklas (Chesterlit, Loxoklas); Oligoklas (Unionit, Sonnenstein); Andesin; La- brador; Eisspath; Anorthit; Cyclopit; einaxiger Glimmer	
(Chloritglimmer); zweiaxiger Glimmer	799 814
Wasserhaltige Silicate mit Basen RO: Gymnit; Cerit;  Xylochlor; Apophyllit; Hydrosilicit	815
Wasserhaltige Silicate mit Basen R <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und RO: Stilbit (Desmin); Epistilbit und Parastilbit; Heulandit; Karphostilbit; Skolezit; Mesolith; Natrolith (Brevicit); Analcim; Herschelit; Leonhardit - ähnliches Mineral; Baryt-Harmotom; Phillipsit; Thomsonit (Mesolith von Hauenstein, Ozarkit); Algerit; Margarit (Emerylit, Diphanit); Euphyllit; Margarodit (Damourit); Polyargit (Rosellan); Chalilit; Saponit (Thalit); Sismondin und Chloritoïd; Strakonitzit; Delanovit; Berthierin; Baralit;	
Tachyaphaltit; Erdmannit	817

Inhaltsverzeichnife.	<b>XVI</b> I
Silicate mit Hydraten : Chrysotil (Baltimorit, Berghols); Serpentin (Bowenit, Williamsit); Hydrophit (Jenkinsit); Grünerde; Owenit; Stilpnomelan; Kämmererit (Rhodophyllit, Rhodochrom, Chromchlorit).	
Silicate mit Fluoriden, Titanaten, Carbonaten und Phosphaten: Chondrodit; Datolith; Danburit; Mosandrit; Cancrinit; wasserhaltiges Silicat und Phosphat	884
Titanate und Wolframiate : Sphen; Wolframbleierz; Scheelit	
Antimoniate, Arseniate und Phosphate: Romëit (Romëin); Lindackerit; Skorodit; Eisensinter; Lavendulan; Triplit; Fischerit; Lazulith; Kryptolith; Triphyllin; Pyromorphit;	
Apatit; Ytterspath (Castelnaudit)	887
Seleniit: Onofrit  Sulfate: Bleivitriol; Cölestin; Schwerspath (Allomorphit, Calstronbaryt); Sulphato - Carbonate of Barytes; Thenardit;  Brongniartin (Glauberit); Gyps; Polyhalit; Manganalaun;	842
Jarosit; Pyromelin	842
magnesit; Lancasterit; Trona	845
Borate: Boronatrocalcit (Tiza, Hayesin); Enceladit (Warwickit).  Fluoride, Chloride, Jodide: Flusspath; Steinsalz; Atakamit;	852
Jodsilber	858
Palaeokrystalle; Kernkrystalle	854
Organoïde: Thierschit; Carolathin	862
Chemische Geologie.	
Allgemeines	864
Magnetismus der Gesteine	864
Entstehung von Gesteinen; Gältigkeit des Bunsen'schen Ge-	
	864
S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Ge-	
The same of the sa	871 881
Ursprung der transversalen Schieferung	90 I

Oolithstructur; Achatstructur; Eindrücke in Geschieben; Stalac-

titenbildung . . . . . . .

#### XVIII Inhaltsverzeichniß.

37									884
Versteinerungsprocess .	•	•	•	•	•	•	•	•	
Auswürflinge von Vulkanen		•		•	•	•	•	•	884
Ursprung vulkanischer Salze	und	des	Steins	aises	; Vo	kom	men	des	
Natronsalpeters .						•			885
Gesteinszorsetzungen;	Abs	orpti	on de	s W	Lesets	dure	h Mi	ne-	
ralien									886
Einwirkung warmer Schwef	elque	llen	auf (	deste	ine				887
Lateritformation; s. g. faul	-								892
Ursprung von Mineralquelle									894
Lösliche Kieselerde in Forn		nen							895
Gase aus Vulkanen und Qu	ellen								896
Ungeschichtete Gesteine			atain .	Wa.	.dolet	ain _ E	) Omnh		
Pechstein; Phonolith;	Dasa	ut;	Trach	у:;	Lava	(Am	K STATES	CUE	~~~
Asche)	•	•	•	•	•	•	•	•	896
Dysyntribit; Parophit	•	•	•	•	•	•	•	•	905
Geschichtete Gesteine:	Grau	wacl	ce; T	honsc	hiefe	r; Da	chsch	nie-	
fer; Steinkohle; Schiefer	rthon	e; K	ohlen	eisens	steine	; ver	steine	erte	
Kohlen und Baumstämi	ne				•				907
Brauneisensteine, Rotheis	enst	eine .	, eise	nhalti	ige D	olom	ite,	Ei-	
senspathe .					٠.	_			919
Marmor; Kalksteine und D	olon	nite	der Z	echst	einfor	matic	n: I	)n-	
lomite der Alpen; Con							•		
kalk; Jurakalkgesteine	_								
•	-								
Schwimmsteine; Hippur			pehra	. 1CH ;	Triei	CIRAL	a ; D(	71U-	000
mit als Quellabsatz; G	• •	rue	•	•	•	٠.	•	•	920
Goldsand; Diamantsand	•	•	•	•	•	•	•	•	929
Meteorsteine				•			•	•	981

:

### Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dass die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Heidelberg.
Ann. ch. phys.	7	Annales de chimie et de physique, par Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.
Ann. min.	n	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	,	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wacken- roder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	P	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	*	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	•	Bulletin de la société géologique de France Paris.
Chem. Gaz.	77	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.		The Quarterly Journal of the Chemical Society of
Спеш. 50с. Qu. 5.	•	London. — London.
Compt. rend.	•	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	,	Polytechnisches Journal, herausgeg. von J. G. Dingler u. E. M. Dingler. — Stuttgart.
Edinb. Phil. J.	•	The Edinburgh New Philosophical Journal, conducted by Jameson. — Edinburgh.
Jahrb. Miner.	•	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Jahrb. pr. Pharm.	•	Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Landau
Instit.	•	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd,	n	Journal de chimie médicale par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze et Robinet. — Paris.
J. pharm.	•	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Bou- tron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.
J. pr. Chem.	•	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
N. Repert. Pharm.	77	Nemes Repertorium für Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull	l. "	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. Centr. bedeutet : Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.

Pharm. J. Trans. Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.

Phil. Mag.

The London, Edinburgh and Dublin Philosophical
Magazine and Journal of Science, conducted by
Brewster, Taylor, Kane and Francis.—
London

Phil. Trans. • Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.

Sill. Am. J. The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. Pharm. Zeitschrift für Pharmacie, herausgeg. vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kobalt Kobalt	Co=29,5	Selen Se=39,5
Antimon	8b = 129	Kohlenstoff	C=6	Silber Ag=108,1
Arsen	$A_8 = 75$	Kupfer	Cu = 31,7	Silicium Si=21,3 **,
Baryum	Ba = 68,5	Lanthan	La=47	Stickstoff N=14
Beryllium	Be=4,7 *)	Lithium	Li=6,5	Strontium Sr=43,8
Blei	Pb = 103,7	Magnesium	Mg=12	Tantal Ta=184
Boron	B = 10.9	Mangan	Mn = 27,6	Tellur Te=64,2
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Terbium Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium $Th=59.6 \uparrow$ )
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni = 29,6	Titan Ti=25
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Uran U=60.
Chlor	C1 = 35,5	Norium	No	Vanadium V=68,6
Chrom	Cr = 26,7	Osmium	0s = 99,6	Wasserstoff H=1
Didym	D=48	Palladium	Pd = 53,3	Wismuth Bi=208
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Wolfram W=92
<b>Er</b> bium	E	Platin	Pt = 98,7	Yttrium Y
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg 100	$Z_{ink}$ $Z_{n=32,6}$
Gold	$\Delta u = 197$	Rhodium	Rh=52,2	Zinn Sn=58'
Jod	J = 127,1	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium Zr=22,4 ++,
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	0=8	• ***
Kalium	K = 39.2	Schwefel	S=16	_

<sup>\*)</sup> Wenn Beryllerde = BeO. - \*\*) Wenn Kieselerde = SiO<sub>3</sub>. -†) Wenn Thorerde = ThO. -††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

-----

# Physik und physikalische Chemie.

Cauchy (1) hat gezeigt, dass eine von ihm im Jahre meines. 1835 (2) publicirte Interpolationsmethode zur Berechnung Methode der der Unbekannten aus einer großen Zahl von Näherungs- Quadrate. gleichungen des ersten Grades benutzt werden könne. J. Bienaymé (3) hat hiervon Veranlassung genommen, darauf aufmerksam zu machen, dass jene Methode Cauch y's keineswegs die Methode der kleinsten Quadrate zu ersetzen vermöge, da sie nicht, wie diese, zu den wahrscheinlichsten Werthen führe. Wolle man aber noch die nach jener Methode gefundenen Werthe mittelst der Methode der kleinsten Quadrate verbessern, so werde die ohnehin beschwerliche Arbeit verdoppelt. Cauchy (4) erwidert, dass seine Methode einen ganz besonderen Vorzug habe, welcher der Methode der kleinsten Quadrate abgehe, indem sie nämlich gleichzeitig die Werthe der Unbekannten und die Anzahl derselben, welche noch in die Rechnung aufzunehmen sei, gebe. Dieser Vorzug, welcher sich besonders in Anwendung auf convergente Reihen bewährt, macht, wie Bienaymé (5) weiter bemerkt, jene Interpolationsmethode

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1114. — (2) Nouveaux exercises de mathématiques, Prague 1835; vergl. auch Liouville, Journal des mathématiques, II, 193, année 1887. — (8) Compt. rend. XXXVII, 5; Liouville, Journ. des mathém. pures et appliquées, XVIII, 299; im Ausz. Instit. 1858, 285. — (4) Compt. rend. XXXVII, 64 u. 100; im Ausz. Instit. 1858, 241. — (5) Compt. rend. XXXVII, 68 u. 197.

Methode der darum nicht mehr geeignet, die Methode der kleinsten Quadrate zu ersetzen. - Die erwähnte Discussion hat Cauchy (1) Veranlassung gegeben, über die Wahrscheinlichkeit mittlerer Resultate neue mathematische Entwickelungen zu geben, worin er manche Resultate der Theorie, welche vorher nur mit Hülfe von Reihen entwickelt waren, deren Convergenz man nicht versichert war, strenge beweist. Wir können hier nicht einmal die Resultate der Cauch y'schen Entwickelungen mittheilen, ohne die Grenzen dieser Berichte zu überschreiten. Es sei nur erwähnt, dass Cauchy die Bemerkung von Laplace, dass die Methode der kleinsten Quadrate auf die Combination von Beobachtungsresultaten anwendbar bleibe, welches auch das Gesetz der Wahrscheinlichkeit der Beobachtungsfehler sei, für ungenau erklärt, und mittelst willkürlich angenommener Wahrscheinlichkeitsgesetze seine Behauptung zu begründen sucht. Bienaymé (2) hat in einer ausführlichen Entgegnung Laplace in Schutz genommen. Das Integral  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{a} dt \cdot e^{-t^2}$ ,

> welchem man stets als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Fehler begegne, sei eben nur ein bequemer Näherungsausdruck, und lasse sich keineswegs als nothwendig aus der Natur der · Verhältnisse ableiten. Um die Anwendbarkeit der Methode der kleinsten Quadrate auch unter der Voraussetzung anderer Wahrscheinlichkeitsgesetze einzusehen, dürfe man freilich nicht, wie Cauchy gethan, solche Gesetze annehmen, welche der Natur der Sache nach bei Beobachtungen niemals eintreten; solche nämlich. bei welchen große Fehler gleich wahrscheinlich oder wahrscheinlicher, als kleine seien, und bei welchen die Wahrscheinlichkeit eines Mittelwerthes durch Vermehrung dei

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 198. 264. 326. 381. — (2) Compt. rend XXXVII, 309; vgl. auch Liouville, Journ. des mathématiques pure et appliquées, XVII, 33.

Beoba chtungszahl nicht gesteigert werden könne. Solche Methode der Geset e würde man bei der Anschaffung und dem Gebrauch Quadrate. von Messinstrumenten sogleich erkennen und danach die letzteren verwerfen. Der zweite Hauptsatz aber der Laplac e'schen Theorie, bemerkt Bienaymé weiter, dass die Fehler proportional seien einer Function des Mittels der Quadrate der Unterschiede zwischen jedem möglichen Fehler und dem mittleren Fehler selbst, sei nicht auch ein näherungsweise, sondern ein in aller Strenge richtiger Satz, wie der genannte Mathematiker durch besondere mathematische Entwickelungen näher ausführt. Er bestreitet die Ansicht von Gaufs, dass jenes Mittel der Quadrate ein willkürliches Mass der Präcision sei, welchem man auch das Mittel aus jeder andern geraden Potenzensumme jener Unterschiede substituiren könne.

Eine analytische Theorie der Methode der kleinsten Quadrate ist von Biver (1) gegeben worden. Dienger (2) at eine Fortsetzung seiner Abhandlung über dieselbe Mehode mitgetheilt. Von Michal (3) ist das Verfahren der Interpolation mittelst einer Gleichung, welche dem Geschlecht der Parabeln angehört, besprochen worden.

Von Pohl und Schabus (4) sind neue Tafeln zur Molecularwirkun.

Bestimmung der Capillardepression in Barometern berechnet
worden. Der verticale Eingang enthält die Röhrenweiten erscheinunvon 2 bis 20 Millimeter Weite, von 0,2 zu 0,2 Millimeter
fortschreitend, der horizontale Eingang enthält die Meniscushöhen von 0,1 bis zu 1,8 Millimeter, in Intervallen von

O,1 Millimeter.

<sup>(1)</sup> Liouville, Journ. des mathématiques pures et appliquées, XVIII, 169. — (2) Grunert's Archiv XIX, 197 u. 211. — (3) Compt. rend. XXXVII, 185. — (4) Wien. Acad. Ber. IX, 884.

Sire (1) hat folgende Beobachtung gemacht: Wei man auf gewöhnlichen Schwefeläther, der bei 32° C. einer 2 bis 3 Centimeter weiten Glasröhre enthalten ist, ein Tropfen krystallisirbarer Essigsäure fallen lässt, so sie man denselben, trotz des Dichtigkeitsunterschiedes, auf d Aetherfläche schwimmen, und, statt durch Verdampful abzunehmen, sein Volum rasch vergrößern, in vielen Fäll-Dieser Versuch konnte auch n fast versechsfachen. Schwefelsäurehydrat und mit Salpetersäure anstatt der E sigsäure angestellt werden.

Liess man umgekehrt auf die genannten Säuren, nac dem sie bis etwa 40° erwärmt worden waren, Aethertropf fallen, so sah man diese auf der Oberfläche der Säu umherlaufen, rasch an Volum abnehmen und mit d Oberfläche zusammenfließen (2).

Leidenfrost'scherVersuch stand).

Seyffer (3) hat sich mit Studien über die sternförmi (a.g. aphatiot. Gestalt, welche der Leidenfrost'sche Tropfen unter gewiss Bedingungen annimmt (4), beschäftigt. Er hat diese eige thümliche Art stehender Wellen dadurch hervorgebrac dass er den Rand einer weiten, wenig concaven Schale v Neusilber, worin sich der Tropfen gebildet hatte, mit de Violinbogen strich. Der Versuch gelang am besten, we die Schale zwar stark, aber nicht bis zum Glühen erhi Das Streichen scheint indessen nicht sowohl da gedient zu haben, einen Ton und dem zu Folge eine b stimmte Gestaltung des Tropfens, als vielmehr eine etw anhaltende Erschütterung des Gefässes zu Wege zu bringe Die Vergleichung der Erscheinung mit den Klangfigur möchte demnach wohl nicht ganz passend sein.

Endosmose.

In einer mehr kritisch gehaltenen als experimentell Arbeit über Endosmose erwähnt Buchheim (5) einig

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 657; Instit. 1853, 377; Pogg. Ann. XC, 6: J. pr. Chem. LXI, 61. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12. - (3) Po Ann. XC, 578. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12. — (5) Archiv f. phys Heilk. XII, 217.

Versuche mit Collodiumhäuten, aus denen sich ergab, das Endosmoserdie endosmotischen Aequivalente verschiedener Salzlösungen bezogen auf diesen porösen Stoff sich verhalten wie die Fäste, womit diese verschiedenen Salze im trockenen Zuande das Wasser aus der damit gesättigten Luft anziehen; Thrend Jolly (1) hinsichtlich des Durchgangsvermögens erselben Salzlösungen durch thierische Haut nahe das mgekehrte Verhältnis gefunden hat.

A. Morin (2) hat Untersuchungen angestellt über die Indosmose verschiedener Flüssigkeiten durch poröse Wände, wohl bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur, heils auch unter Mitwirkung electrischer Ströme. In physikalischer Hinsicht bemerkenswerthe Resultate hat er nicht mitgetheilt.

Brame (3) hat seine Mittheilungen über den utricu
Atomenlehre.

Naren Zustand der Materie (4) fortgesetzt. Derselbe (5)

Amorphiamus und
besprach die Analogieen zwischen dem utricularen, dem Krystallisation.

weichen und dem glasartigen Zustand fester Körper, und
ferner (6) die Entstehung ungleich geformter Krystalle bei
dem Uebergang einzelner Substanzen in den krystallisirten
Zustand.

Becquerel (7) hat seine schon früher begonnenen Krystallbildung krystallisirter Mineralien durch die Einleitung langsam vor sich gehender chemischer Wirkungen fortgesetzt. — In ein nicht ganz luftdicht verschlossenes Glas brachte er eine sehr verdünnte Lösung von kiesels. Kali nebst einigen Stücken Gyps; durch den allmäligen Zutritt der Kohlensäure der Luft entstand

Jahresber. f. 1847 u. 1848, 16. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 100.
 (8) Instit. 1858, 254. — (4) Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 818 f.;
 f. 1852, 5. — (5) Instit. 1853, 404. — (6) Compt. rend. XXXVII, 190.
 — (7) Compt. rend. XXXVI, 209; Instit. 1858, 41; Arch. ph. nat. XXII,
 165; J. pr. Chem. LIX, 7. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 6 ff.

Krystallbil

kohlens. Kali, und bei der Einwirkung desselben auf den schwefels. Kalk auskrystallisirender kohlens. Kalk; zugleich schied sich Kieselerde mit 12 pC. Wassergehalt, welche Glas ritzte, körnig und plattenförmig aus, und außerdem sehr fein zertheilte Kieselerde von gleicher Härte, welche bei Behandlung mit heißer Kalilösung durchsichtige, im polarisirten Licht sich als doppelbrechend ausweisende Blättchen hinterliefs. — Das von ihm schon früher beschriebene, bei längerer Einwirkung einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf basisch-salpeters. Kupferoxyd sich bildende (1) himmelblaue Doppelsalz aus kohlens. Kupferoxyd und kohlens. Natron hatte er nun in bestimmbaren Krystallen erhalten, die gerade rhombische, an den Enden zugeschärfte Prismen waren. - Bei mehrmonatlicher Einwirkung eines großen Ueberschusses von arsens. Ammoniak in gesättigter Lösung auf ein Stück Kreide bildeten sich auf dem letzteren deutliche durchsichtige Krystalle (schief rhombische Prismen von 93°, mit einer unter 73°35' aufgesetzten Endfläche), welche an der Luft rasch unter Verlust von Wasser und von Ammoniak verwitterten, und von Becquerel für ein arsens. Doppelsalz von Kalk und Ammoniak gehalten werden. Andere kohlens. Erden verhielten sich dem kohlens. Kalk entsprechend. Das beschriebene arsens. Kalk-Ammoniak erhielt Becquerel auch bei mehrmonatlicher Einwirkung einer Lösung von arsens. Ammoniak (von 10° B.) auf eingetauchte Gypsplatten, auf welchen es sich dann nadelförmig absetzte. - Bei der Einwirkung einer gesättigten Lösung von einfach- oder zweifachchroms. Kali auf Kalkstein, welcher mit basisch-salpeters. Kupferoxyd bedeckt war (2), bildeten sich zuerst hellgrüne mikroscopische Krystalle von chroms. Kupferoxyd, dann ein solches Salz in gleichfalls mikroscopischen braunrothen Krystallen. Ebenso dargestelltes Cyankupfer zeigte weinrothe oder dunkel-granatrothe Krystalle.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 8. — (2) Vgl. daselbst.

Macé (1) sucht die langsame Bildung unlöslicher Ver
mindungen, so dass Krystalle entstehen, in der Art zu be
wirken, dass er eine sehr verdünnte Flüssigkeit durch einen

leichsalls sehr verdünnten Flüssigkeit treten lässt. Die

n dieser Weise bewerkstelligte allmälige Zuleitung von

schwefels. Eisenoxydul zu salpeters. Bleioxyd oder Baryt

gab Krystalle von schwefels. Bleioxyd und schwefels. Baryt.

Drevermann (2) lässt die Substanzen, welche durch Thre gegenseitige Einwirkung die gesuchte Verbindung hervorbringen sollen, sich durch Diffusion (3) langsam mischen. Als zwei ziemlich lange Glascylinder, in deren einen einfach-chroms. Kali und in den andern salpeters. Bleioxyd in Pulverform gebracht worden waren, in einem Glas neben einander gestellt mit Wasser überdeckt waren, bildeten sich nach einigen Monaten am Rand des Cylinders mit chroms. Kali schön gefärbte amorphe Verbindungen, und im Innern desselben diamantglänzende morgenrothe Nadeln bis zu einer Größe von 3 bis 4mm und kleine dunkelrothe rhombische Tafeln (erstere hält Drevermann für Rothbleierz PbO, CrO<sub>2</sub>, letztere für Melanochroït 3 PbO, 2 CrO<sub>3</sub>), außerdem auch noch für Weisbleierz (PbO, CO2) und für Bleivitriol (PbO, SO<sub>3</sub>) gehaltene Krystalle, deren Bildung Drevermann auf Rechnung einer Verunreinigung des chroms. Kalis mit kohlens. und schwefels. Kali schreibt. In ähnlicher Weise erhielt er Krystalle von Kalkspath, rhombische Tafeln, die er für 2 CaO, HO, PO, + 4 HO, und fettglänzende Nadeln, die er für 3 CaO, PO, hält. In kürzerer Zeit bilden sich nach ihm Krystalle solcher unlöslicher Verbindungen, wenn man ein mit dem einen trockenen Salz gefülltes Glasgefäß in ein anderes mit der Lösung

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 825; Instit. 1853, 156; Pharm. Centr. 1853, 874; J. pr. Chem. LIX, 867. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 120; Phil. Mag. [4] VI, 458; Edinb. Phil. Journ. LVI, 176; ausführlicher Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 11. — (8) Ueber Diffusion der Flüssigkeiten vgl. Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7.

Krystallbildung.

des andern Salzes gefülltes untertaucht, wo auf dem anfangs entstehenden Niederschlag sich bald Kryställchen zeigen. Zur Krystallisirung im Wasser leicht, im Alkohol schwer löslicher Substanzen empfiehlt er das schon früher oft angewendete Verfahren, über eine wässerige Lösung etwas Wasser und dann Alkohol vorsichtig zu schichten.

Nach Vohl (1) kann man krystallisirte Mineralien auf nassem Wege in der Art nachbilden, dass man eine Flüssigkeit in einen unten mittelst einer Membran, porösen Thonplatte oder Filtrirpapier verschlossenen Cylinder füllt und diesen in eine andere Flüssigkeit taucht, welche mit der erstern die gesuchte Verbindung hervorbringt; bei der sehr langsam eintretenden Mischung der beiden Flüssigkeiten scheide sich der neue Körper krystallinisch aus, und chroms. Blei-, Wismuth- und Zinkoxyd, kohlens. Kalk und kohlens. Bleioxyd, phosphors. Kalk und arsens. und phosphors. Magnesia-Ammoniak lassen sich so in ziemlich ansehrlichen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Mischung könne man nach Belieben verlangsamen, wenn man ein unten mit einer Membran A verschlossenes, mit Salzwasser gefülltes Gefäfs mittelst einer heberförmig gebogenen Röhre mit einem anderen, gleichfalls unten mit einer Membran B geschlossenen Gefäss verbinde, welches letztere die eine der chemischwirksamen Flüssigkeiten enthält und in die andere Flüssigkeit eintaucht; durch die Verdunstung des Salzwassers durch die Membran A, welche durch theilweises Ueberziehen der letzteren mit aufgelöstem Siegellack sich verlangsamen lasse, werde die äussere Flüssigkeit bei B zu der eingeschlossenen gesaugt, und eine langsame Mischung veranlasst, wobei das Ausscheidende Krystallform annehme.

Bemerkungen von Lavalle (2) über die Bildung von Krystallen aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur bieten Nichts Neues.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 114. — (2) Compt. rend. XXXVI, 498; Instit. 1853, 90; Pharm. Centr. 1858, 286.

Nickles (1) hat eine Abhandlung über den Dimorphismus Besiehnnund den Polymorphismus im Allgemeinen veröffentlicht, Zusammen welche mehr die Zusammenstellung von früher schon Be-Krystallform. Ranntem, als neue eigene Beobachtungen bietet. Er bespricht ≪larin namentlich die früher (2) aufgestellte Ansicht, dass bei dimorphen Substanzen die eine Modification häufig im Thombischen System krystallisirt, und erinnert, dass dies für die Metalle nicht zutrifft, unter welchen die dimorphen stets eine im regulären System krystallisirende Modification zu haben scheinen. Er beschreibt einige Fälle von Krystallbildung, wo die Winkeldimensionen eines Krystalls ihn Formen eines andern Systems ähnlich erscheinen lassen. und glaubt, dass solche Substanzen wohl auch wirklich in diesem andern System krystallisiren und mithin dimorph sein können. Er kommt nochmals auf den Einfluss zurück. welchen Verunreinigungen einer krystallisirten Substanz auf ihre Winkeldimensionen haben können (3), unterscheidet aber nicht zwischen nur beigemengten Verunreinigungen und der Beimischung von wirklich isomorphen Substanzen.

Wackenroder (4) hat über die genauere Bestim-Bestimmung mung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten und die dabei des spec. in Betracht kommenden Correctionen Mittheilungen gemacht.

Railton (5) empfiehlt bei der Bestimmung der Dampfdichte (nach Dumas' Verfahren) von Alkoholen und andern durch den Sauerstoff der Luft in der Wärme verändert werdenden Substanzen, den Glasballon nach dem Einbringen der Flüssigkeit, aber vor dem Erhitzen derselben, mit Wasserstoffgas zu füllen, indem man die offene Spitze des Ballons mittelst eines Korks mehrere Stunden lang mit einer Woulfe'schen Flasche in Verbindung setzt, durch welche reines Wasserstoffgas strömt. Die atmosphärische Luft tritt

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [8] XXXIX, 404; J. pharm. [8] XXIII, 417; IXIV, 5. — (2) Jahresber. f. 1851, 21. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u 1848, 27. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 129. 257. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 205.

allmälig aus dem Ballon aus und wird durch Wasserstoffgas ersetzt.

Banishungan swischen Zu-

T. S. Hunt (1) hat Mittheilungen über die Constitusammen, tion und das Aequivalentgewicht der chemischen Verbinsestaung, spec. Gewicht und dungen gemacht, welche er, mit Verwerfung der atomistigrystallform. schen Theorie, als durch gegenseitige Durchdringung der sie bildenden Bestandtheile entstehend betrachtet. Wie für die gasförmigen Substanzen nimmt er auch für die festen Körper, welche gleiche Krystallform haben, an, dass gleiche Volume derselben gleichviel Atome in sich enthalten; für solche feste Körper glaubt er, dass ihr specifisches Volum gleich groß anzunehmen sei, und dass das Verhältnis ihrer spec. Gewichte auch das ihrer wahren Atomgewichte sei. So betrachtet er Chlornatrium und Alaun, und findet nahezu gleiche spec. Volume für diese beiden Verbindungen von gleicher Krystallform, wenn er ersteres als Na10 Cl10 mit letzterem als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3SO<sub>3</sub> + KO, SO<sub>3</sub> + 24 HO vergleicht; aber die Vergleichung mit noch andern Substanzen veranlasst ihn, selbst diese Formeln noch einmal zu verdoppeln. Für eine große Zahl von Gruppen ähnlich oder gleich krystallisirter Substanzen führt er in dieser Art durch, dass bei Annahme von Multiplen der dafür gewöhnlich gebrauchten Atomgewichte sich die spec. Volume derselben annähernd gleich berechnen lassen.

Wärme-Wärmeent-

Favre und Silbermann (2) haben die ausführliche Publication ihrer Untersuchung über Wärmeentwickelung wickelung bei chemischen Vorgängen beendigt. Manche der bereits früher mitgetheilten Resultate haben durch die letzte Redaction noch Verbesserungen erfahren.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 116; ausführlich Sill. Am. J. [2] XV, 226; Phil. Mag. [4] V, 526; Pharm. Centr. 1853, 833; ferner Sill. Am. J. [2] XVI, 203; Pharm. Centr. 1853, 849. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 44; XXXVII, 406; im Auss. Arch. ph. nat. XXIII, 313, 385 u. 386; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 155 bis 170. Ein Auszug aus obiger und den früheren Arbeiten Chem. Soc. Qu. J. VI, 235.

Das Quecksilbercalorimeter, welches von den genann- warmeentten Forschern construirt wurde und ihnen zu großen Menge von Bestimmungen der Verbindungswärme, der specifischen und latenten Wärme verschiedener Körper, so wie der bei der Absorption von Gasen durch Kohle entbundenen Wärme diente, bestand aus einem Glasballon, war mit etwa 1 Liter Quecksilber gefüllt und hatte drei Oeffnungen. In die erste derselben passte eine Röhre von dünnem Eisen- oder Platinblech von 2,5 bis 3 Centimeter Weite und 10 bis 11 Centimeter Länge. Sie war am hintern Ende geschlossen, allerseits von Quecksilber dicht umgeben, theilweise mit Quecksilber gefüllt und bildete den Raum, in welchen der Glasbehälter, welcher als eigentliche Verbrennungskammer diente, eingesenkt wurde. In die zweite Oeffnung des Ballons war eine Glasröhre von vollkommen cylindrischem Kaliber horizontal eingelassen; sie lag auf einem Millimetermassstab, an welchem der Stand des Quecksilbermeniscus mittelst eines Fernrohres abgelesen wurde. Der Apparat bildete somit ein kolossales Thermometer, dessen Gefäss durch die geeigneten Hüllen gegen den Einfluss der Umgebung geschützt war. In die dritte Oeffnung des Ballons passte ein Kolben, durch welchen der Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre unter allen durch die Versuche gegebenen Umständen auf einen bestimmten Anfangspunkt regulirt werden konnte.

Um das Thermometer zu graduiren, wurden abgewogene Quantitäten kochenden Wassers in die Kammer gebracht und die Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet, welche eintrat, während das Wasser sich einige Minuten lang abkühlte. Aus der mittelst eines empfindlichen Thermometers gemessenen Anfangs- und Endtemperatur und aus dem Gewicht der Wassermasse wurde die Anzahl der in das Calorimeter übergegangenen Wärmeeinheiten und die Einer Wärmeeinheit entsprechende Verrückung des Meniscus in der Thermometerröhre, = 0,3 Millimeter, abgeleitet. Bei dieser Art der Graduirung konnte von jeder Correction

Womanone weletang lease thronarise 7-arise.

wegen der spec. Wärme der verschiedenen am Calorimeter angebrachten Substanzen, abgesehen werden. Bezüglich der leitzreichen Erösterung der bei den Versachen angewendeten Vorsichtsmalsregeln verweisen wir den Leser auf die Originalabhandlung.

Die Resukate, welche bei der Mischung von Schwefelsäurehvörat mit Wasser erhalten und in diesen Berichten (1) sehon früher mitgetheilt wurden, haben keine Aenderung erfahren. — Bei der Auflösung gasförmiger Säuren und Basen in Wasser wurden folgende Wärmewirkungen gefunden; die Anzahl der Wärmeeinheiten bezieht sich auf 1 Gramm Säure oder Basis:

Chlorwanerstoffskare . 449.5 Schwefige Skare . . . 120.4
Bromwanerstoffskare . 235.6 Ammoniak . . . 514,3
Johnsonstoffskare . . . 147,7

Bei der Auflösung von 1 Gramm Salz in Wasser wurden folgende Wärmemengen absorbirt (oder entwickelt, was dann durch das Zeichen — angedeutet ist):

. 35.3	Salpeters. Kali .	. 70,5
. 49,1	- Natron .	45.5
. 11.1	<ul> <li>Ammoniak</li> </ul>	. 65.9
. 24,7	- Kalk .	. 27,1
. 64.4	<ul> <li>Stroetian</li> </ul>	. 41,2
. 14.8	<ul> <li>Bleioxvd .</li> </ul>	. 14,9
. 12.1		. 31,1
+ 10.7	Phosphors Natron .	. 52.3
di 23.1		. 21,9
Kali 21.5	Oxals, Kali	39.7
MINO-	Oxalsaure	. 67,0
. 19.0	Saures oxals, Kali .	. 62,1
	Weins, Kali	. 17,3
	- Natron	25,2
		. 19,8
		. 40,9
		. 28,1
		. 3,5
		. 14,8
		. 19,3
		. 52,7
		. 51,5
		n + 96 9
		_ , 00,0
	. 49.1 . 11.1 . 24.7 . 64.4 . 14.8 . 12.1 . + 10.7 ali 23.1 Kali 21.5	49.1

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 52.

13

Zur Messung der Verbindungswärme von Basen mit warmeent. Säuren zu neutralen Salzen wurden beide Bestandtheile in beim chemi so verdünnter Lösung angewendet, dass ein weiterer Wasserzusatz keine Wärmewirkung mehr hervorgebracht haben würde. Es konnte die abgewogene Menge Basis jedesmal zu einem großen Ueberschuss der Säure gebracht werden. da der Erfahrung zufolge bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser die Verwandlung eines neutralen Salzes in ein saures von keinem Wärmeeffect begleitet ist. Die-Jenigen Zahlen, welche in dem folgenden Verzeichnisse mit Sternchen versehen sind, beziehen sich auf Bestimmungen, bei welchen die Basen durch Kali gefällt wurden und die Verbindungswärme der gefällten Basis aus der Differenz des Wärmeeffectes bei dem gedachten Versuche und bei der Verbindung des Kali's mit der freien Säure abgeleitet wurde. Alle übrigen Zahlen beziehen sich auf Versuche, bei welchen die Säure auf 1 Gramm gelöster oder vorläufig gefällter Basis einwirkte.

Schwefels, Kali . 342,2 Salpeters. Nickeloxydul . . 274,8 . 159.5 Natron . . 520,1 Kupferoxyd . Ammoniak . 565,0 Cadmiumoxyd . . 270,5 Bleioxyd . . Baryt . 82,5 Kalk . Silberoxyd. 639,8 . 53,5 728,7. 719,9\* Metaphosphors. Kali . . Magnesia Manganoxydul 346,2. 345,1\* Natron . Pyrophosphors. Kali . . Eisenoxydul 306,7. 302,5\* . 360.2 Zinkoxyd . 253,0. 255,2\* Natron . . 505.2 Kobaltoxydul 310,4. 309,3\* Phosphors, Kali . . . 378,4 Chlorkalium . . . . . Nickeloxydul 316,5. 314,7\* 333,1 Chlornatrium . . . . . Kupferoxyd 194,5. 193,8\* 492,7 Cadmium -Chlorammonium . . . 520,6 Chlorbaryum . . . oxvd 160,3. 157,2\* . 201.4 Chlorstrontium . . Bleioxyd . 278.9 101.9 Chlorcalcium . . . . Bilberoxyd . 89,1 Chlormagnesium . Thonerde . 644,0 661,1 Eisenoxyd . 249,5 Salzs. Manganoxydul . 320,7 Salpeters. Kali . . 329.7 Eisenchlorür . . . . 202,6 Natron . 493.2 Chlorzink . . 272,9 Ammoniak . Chlorkobalt 526,7 Chlornickel . . . . . 273,6 Baryt . . 202,1 Kalk . . . 605,1 Chlorkupfer Magnesia Chlorcadmium . . . . 642,4 . 128,1 Chlorblei . . . . . Manganoxydul 310,6 . 101.1 Eisenoxydul 268,4 Zinkoxyd 203,2 Chlorsilber . . 197,9 . 329,9 Bromkalium . Kobaltoxydul 261,6 Bromnatrium . . . . . 489,1

wickelung belm chemi-

Bromblei 99,9	Essigs. Bleioxyd 64,0
Bromsilber 220,4	Ameisens. Natron 429,8
Jodkalium	Valerians. Natron 435,5
Jodnatrium 486,8	Citronens. Kali 290.6
Jodblei	7 Natron 425.1
Jodsilber 275,8	Oxals. Kali 301,2
JOURNOUT 270,0	
Essigs. Kali 297,3	» Natron 443,6
Natron 438,7	Weins. Kali 277,5
<ul> <li>Ammoniak 486,5</li> </ul>	» Natron 408,1
Baryt 174,5	Kohlens. Kali 274,0
Kalk 524,1	Schwefligs. Kali 409,8
Magnesia 613,5	Schwefelkalium 137,8
Manganoxydul 285,2	n natrium 211.3
Eisenoxydul 238,6	
• Zinkoxyd 188,3	
Mahalaamadal 944.1	hanfon 4740
<ul> <li>Nickeloxydul 243,3</li> </ul>	
<ul> <li>Kupferoxyd 131,6</li> </ul>	" silber 268,4
" Cadmiumoxyd 117,9	•

Die neun zuletzt angeführten Verbindungen wurden erhalten, indem man die gasförmigen Säuren: Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, auf die Basen einwirken liefs.

Favre und Silbermann ließen trockenes Ammoniakgas und salzs. Gas in der Kammer des Calorimeters sich zu Salmiak verbinden und fanden auf 1 Gramm Salz eine Entbindung von 743,5 Wärmeeinheiten. Bringt man den Unterschied der Auflösungswärme der Gase im unverbundenen und im verbundenen Zustand noch in Anschlag, so findet man für die Verbindungswärme der im Wasser gelösten Elemente 429 Einheiten, während die directe Beobachtung 519 Einheiten ergab. Die genannten Forscher schreiben diese Abweichung der Gewichtsvergrößerung des auf trockenem Wege entstandenen Salmiaks durch absorbirtes Ammoniakgas zu.

Bei Versuchen über die Bildung saurer Salze wurden nacheinander 1, 2, 4 oder 8 Aequivalente Säure zu 1 Aeq. Basis gesetzt. Die Resultate waren folgende:

1 Säure 801,2 1 Säure 2 99,0 2 367,8 4 3 bei 16° 609,4 13° 648,0	n mit Oxalsaure	Aeq. I	re	Kali mit Oxalsaur	Leq.	A
11° 672,0	200'0	2 • u	299,0 367,8 609,4	und viel Wasser und wenig " bei 16°	n t	2

```
Natron mit Weinsäure
        Kali mit Weinsäure
                                      Aeq.
Aeq.
                           277,5
                                                                  408,1 beim ci
1 Säure
                                              und wenig Wasser 616,9 schen
       und viel Wasser
                           476.9
                                                                  411,0
                           502,4
                                              und viel
       und wenig .
                                              und wenig
                           506,0
                                                                  624,9
       und viel
                                              und viel
                                                                  435,2
                                              und wenig
                                                                  618,9
```

Wie schon oben erwähnt, ist die Wärmeentwickelung, wenn Wasser im Ueberschufs vorhanden ist, bei dem Zusatz mehrerer Säureäquivalente nicht größer, als bei der Bildung der neutralen Salze, so daß es scheint, als ob die Säuren in Gegenwart ihrer neutralen Salze beharren können, ohne sich mit denselben zu verbinden, ähnlich, wie Metaund Pyrophosphorsäure im Wasser gelöst bleiben können, ohne sich mit demselben zu der Verbindung PO<sub>5</sub> + 3 HO zu vereinigen. Auch Schwefelsäure und Essigsäure, welche ganz bestimmte saure Salze bilden, bestätigen jene Erfahrung. Es entwickelt

```
Kali mit

1 Aeq. Schwefelsäure 332,1 Einh.

2 n 332.9 2 2 2 2 294.1 n
```

Saures schwefels. Kali und saures schwefligs. Kali gaben bei Mischung mit 1 Aeq. Basis die nämliche Verbindungswärme, als wenn das zweite Säureäquivalent in freiem Zustande gewesen wäre, so dass man daraus schließen könnte, das das Wasser den Bestand des sauren Salzes bereits aufgehoben hatte. Nicht ganz ebenso verhält es sich mit saurem essigs. Kali. 1 Aeq. dieses Salzes entwickelt mit 1 Aeq. Kali in verdünnter Lösung 265 Wärmeeinheiten. während 1 Aeq. Kali bei Verbindung mit Essigsäure zu einem neutralen Salze 297 Einheiten entbindet. Der Unterschied von 32 Einheiten beweist, dass die Essigsäure des sauren Salzes sich gegen das Kali nicht wie freie Säure verhält. Diese 32 Einheiten sind die Verbindungswärme der Säure mit dem neutralen zu saurem Salze. - Für den Uebergang von neutralem in zweifach-kohlens. Kali fanden Favre und Silbermann auf zwei verschiedenen schen Pro-

Wegen 70,7 und 78,2 Einheiten, in welcher Zahl übrigens beim ehemi auch die Verdichtungswärme des Gases mit einbegriffen ist.

> Bei der Einwirkung von Kali auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird keine Wärme entwickelt, und die genannten Forscher schließen hieraus, daß die Verbindungswärme von Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff genau eben so groß sein muß, als die des Schwefelkaliums an sich. Es entwickelt also Schwefelwasserstoff bei der Verbindung mit 1 Gramm Kalium zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium 2. 137,8 = 275,6 Einheiten. 1 Gramm

Kaustischer Kalk mit	verdünnter Salı	säure giebt	750,4	Einheiten
Kalkhydrat -	•	n n	606,5	n
Es werden also bei de	r Hydratisirung	des Kalks frei	148,9	•
Wasserfreier Strontian	mit verdünnter	Salzsäure giebt	525,6	
<ul> <li>Strontianhydrat</li> </ul>		9 7	278,9	
Es werden also bei der	Hydratisirung d	les Strontians frei	246,7	"
Wasserfreies Bleioxyd	85,0	77		
,, ,	<b>»</b> "	Essigsäure	64,1	<b>.</b>
Zinkoxyd	n n	Schwefelsäure	267,8	•
, ,	n n	Salzsäure	207,1	•
" Kupferoxyd	n n	Schwefelsäure	206,6	77
n n	n n	Salpetersäure	172,1	•

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf gepulverten Kalkspath werden frei, auf 1 Grm. Kalk berechnet, 82,7 Einheiten, bei Einwirkung auf gepulverten Arragonit 106,3 Einheiten. Aus diesen und den obigen Zahlen folgt, dass bei der Vereinigung von Kohlensäure mit wasserfreiem Kalk zu Kalkspath oder Arragonit frei werden:

	für 1 Gramm	für 1 Gramm der
	wasserfreien Kalk	Verbindung
Kalkspath:	750,4 - 82,7 = 667.7	<b>3</b> 73,5
Arragonit :	750,4 - 106,8 = 644,1	360,6
	Unt	erschied 12,9

Der Unterschied von nahe 13 Einheiten entspricht der Wärmewirkung beim Uebergang von 1 Grm. Arragonit in Kalkspath. Favre und Silbermann hatten früher(1) für

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 62.

dieselbe Wirkung 38,3 (nach neuer Redaction 39,1) Ein- Warmeent-wickelung heiten gefunden, schenken aber dem neueren Resultat von beim che Pr 13 Einheiten mehr Zutrauen.

In einem früheren Berichte (1) sind die Methoden, welche die genannten Forscher anwandten, um die Verbindungswärme des Wasserstoffs und der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel zu bestimmen, im Allgemeinen mitgetheilt worden. Es sind daher jetzt nur noch die definitiven Resultate jener Messungen nachzutragen:

	mit Sauerstoff		mit Chlor	•
1 Grm.		in Lö	sung	wasserfrei
Zink	1292,75 \ 1289,8	8 1740,	51. 1740,8	1547,5
Kupfer	688,90	1078	11	922,7
Eisen	1352,60 \ wasser	frei 1905	34	1775,5
Blei	266,11			430,1
Silber	58,60 J			322,2
Kalium	1954,81 in Lös	mng 2489,	,5 <b>4</b>	2587,7
Natrium	3196,11	4101,	,15	4125,9
	mit	Brom	mit	Jod
1 Grm.	in Lösung	wasserfrei	in Lösung	wasserfrei
Wasserstoff	28404,0	9322,0	15004,22	- 3606,0
Kalinm	2188,30	(2303,9	1850,50	(1978,20
	2196,86	2312,5	1858,50	1981,20
Natrium	3592,00	` —	` 3006,20	` _
Blei	_	<b>815,4</b>	_	223,15
8ilber	_	237,19	_	172,70
		mit	Schwefel	
	1 Grm.	in Lösung	wasserfrei	
	Wasserstoff	_	2741,0	
	Kalium	1306,90	1170,8	
	Natrium	2101,74	_	,
	Zink	_	644,31	
	Eisen	_	684,02	
	Kupfer .	_	285,40	
	Blei		91,88	
	Silber	-	51,15	

Bei der Verbindung von 1 Grm. Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak wurden frei, wenn das Ammoniak gelöst wurde, 10488,1 Einheiten, wenn das Ammoniak gasförmig blieb, 7576,0 Einheiten.

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 28.

Wärmeentwickelung

Indem Favre und Silbermann in der vierten Abbeim chemi- theilung ihrer Arbeit die Verbindungswärmen der Körper auf ihre Aequivalente anstatt auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, ergaben sich aus der Zusammenstellung einige interessante Schlüsse. Die folgende Tafel enthält die calorischen Aequivalente einer Reihe von Verbindungen in wasserfreiem Zustande.

Metalle	Verbindungen mit					
Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	
Wasserstoff .	34462	23783	9322	-3606	2741	
Kalium	_	100960	90188	77268	45638	
Natrium	_ 1	94847	_	_	_	
Zink	42451	50296	_	_	20940	
Eisen	37828	49651	_	1 —	17758	
Kupfer	21885	29524		_	9133	
Blei	27675	44730	32802	23208	9556	
Silber	6113	<b>34</b> 800	25618	18651	5524	

Es scheint sich in diesen Zahlen ein naher Zusammenhang zwischen der Verbindungswärme und der Beständigkeit der Verbindung auszusprechen. Zink und Eisen haben größere Verbrennungswärmen, als Wasserstoff; es sind aber auch Zinkoxyd und Magneteisen in einer Hitze noch beständig, welche auf Wasser bereits zersetzend wirkt. Weit größer ist das calorische Aequivalent des sehr beständigen Chlorsilbers, als des unbeständigen Silberoxyds.

Eine Zusammenstellung der calorischen Aequivalente der Verbindungen in verdünnter Lösung lässt zwei Regelmässigkeiten erkennen, deren eine eigentlich die Folge der andern ist. Einmal nämlich sind die Unterschiede der ca-. lorischen Aequivalente zweier Metalle, mit je demselben Metalloïd gleich, zweitens ist der Unterschied der calorischen Aequivalente zweier Metalloide mit je dem nämlichen Metall ebenfalls constant. Jenen Unterschied, bezogen auf das Kalium, nennen Favre und Silbermann Modulus der Metalle; diesen Unterschied dagegen, bezogen auf die Sauerstoffverbindung, nennen sie Modulus der Metalloïde. Mit Hülfe dieser Moduli berechnet man dann das calorische Aequivalent auch solcher Verbindungen für den Zustand

der Lösung, welche in diesem Zustand gar nicht zu erhal- wickelung ten sind. Selbst auf solche Metalle, wie Blei und Silber, schem Proderen Verbindungen mit Metalloïden sämmtlich unlöslich sind, kann man diese Interpolation ausdehnen, wenn man die Erfahrung mit zu Hülfe nimmt, dass Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, indem sie sich mit einer nämlichen löslichen oder unlöslichen Basis zu einem löslichen Salze verbinden, gleiche Wärmemenge entwickeln (1). Hiernach wurden die fehlenden Glieder in der folgenden Tabelle ergänzt:

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	Modul des Metalls
Wasserstoff	: -	40192	28404	15004	- 6247*	57216
Kalium	76238	97091	85678	72479	50969	_
Natrium .	73510	94326	82616	69143	48340	- 2724
Zink	35751*	56567	44857*	31848*	10581*	<b>40524</b>
Eisen	32554*	53350	41640*	28167*	7364*	- 43741
Kupfer	13684*	34500	22790*	9817*	11486*	<b>—</b> 62591
Blei	21808*	62661*	31248*	18049*	<b>— 3461*</b>	_
Silber	2808*	18049*	6636*	- 6563 <b>*</b>	-28073*	_
Modulus des Metalloïds	-	+20834	+ 9273	<b>- 4</b> 063	-25219	<u> </u>

Die berechneten Werthe sind durch Sternchen bezeichnet. Offenbar kann man nun die Unterschiede dieser Zahlen und der entsprechenden für die wasserfreien Verbindungen als die Lösungswärme dieser Verbindungen betrachten, deren Herleitung sich freilich auf die angeführten Voraussetzungen gründet.

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel
Wasserstoff	1 - 1		_		1 8988
Zink	6700		_	_	10859
Risen	5274	_		_	10388
Kupfer	8201	_	l —	_	20619
Blei	5867	2069	1554	5159	18017
Silber	8991	16751	18982	25214	33597

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1849, 26.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe. Betrachtet man die calorischen Aequivalente als einen Masstab für die Energie der chemischen Verwandtschaft zwischen den Metallen und Metalloïden, so wird man, von der stärksten Verwandtschaft nach der schwächeren hingehend, folgende Ordnung erhalten:

Metalloi	de :	Metalle :		
Chlor	Jod	Kalium	Blei	
Brom	Schwefel.	Natrium	Kupfer	
Sauerstoff		Zink	Silber.	
		Eisen		

Es folgt nun die Zusammenstellung der calorischen Aequivalente neutraler Salze, aus welcher sich ergiebt, daß diese Aequivalente für alle Säuren nach derselben Ordnung der Metalloxyde und, wie es scheint, nach der Energie der Verwandtschaft dieser Oxyde zu den Säuren abnehmen.

Matalla and	Chem.	Calorische Aequivalente			
Metalloxyde	Aeq.	Schwefel- säure	Salpeter- säure	Salz- säure	Essig- säure
Kali	47	16083	15510	15656	13973
Natron	81	15810	15283	15128	13600
Ammoniumoxyd .	26	14690	13676	13536	12649
Magnesia	20	14440	12840	13220	12270
Manganoxydul	. 85	12075	10850	11235	9982
Nickeloxydul	.   38	11932	10450	10412	9245
Kobaltoxydul	38	11780	9956	10374	9272
Eisenoxydul	36	10872	9648	9828	8590
Zinkoxyd	41	10455	8323	8307	7720
Kadmiumoxyd	64	10240	8116	8109	7546
Kupferoxyd	40	7720	6400	6416	5264

Die unlöslichen schwefelsauren Salze haben viel höhere calorische Aequivalente:

Zu der Reihe der salpeters. Salze sind noch einige zuzufügen, unter welchen sich namentlich die calorischen Aequivalente des Kalks, Strontians und Baryts durch ihre im Verhältnis zum Verwandtschaftsgrad der Basen bedeutende Größe auszeichnen:

	Che	em. Aeq.	Calorische Aequi	v
Salpeters.	Kalk	28	16943	
,	Strontian	58	16943	
77	Baryt	76	15360	
99	Bleioxyd	112	9240	
	Silberoxyd	116	6206	

Es folgen hier ferner noch die calorischen Aequivalente warmeenteiniger neutralen Salze des Kali's und Natrons:

_		Kali	Natron	İ	Kali	Natron
Bromwassers	toffsäure	15510	15159	Valeriansäure	_	13500
Jodwassersto	ffsäure	15698	15097	Citronensäure	18658	18178
Phosphorsäur	e (HO)	16168	15407	Oxalsäure	14156	13752
,	(2 HO)	16920	15655	Weinsäure	13425	12651
,	(3 HO)	17766	_	Kohlensäure	12878	_
Ameisensäure	•	-	18308	Schwefelwasserstoffsäure	6477	6550

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure entwickeln, indem sie sich mit Basen verbinden, mehr Wärme, als die Salpetersäure, die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren. Bei der Phosphorsäure wächst die Wärmeentwickelung mit der Anzahl der Wasseratome. Die organischen Säuren zeigen keine sehr großen calorischen Verschiedenheiten: man kann sie, mit den calorisch kräftigsten beginnend, in folgender Weise ordnen: Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Kohlensäure.

In der fünften und letzten Abtheilung ihrer Arbeit machen Favre und Silbermann auf den Unterschied in der Wärmewirkung von Chlor auf Kalium aufmerksam, je nachdem das Chlor nach seiner Darstellung der Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt oder vor derselben geschützt war.

```
1 Grm. bestrahltes Chlor gab mit Kalium
                                            478,8
                                             439,7

    nicht bestrahltes

                               Unterschied
```

Die innere Umwandlung, welche hiernach das Chlor bei der Bestrahlung durch die Sonne erleidet, verrieth sich weder durch Volumänderung, noch auf eine andere äußerlich erkennbare Weise.

Eine Versuchsreihe aus der Arbeit der genannten Forscher, die über Wärmeentwickelung, welche beim Zusammendrücken von Gasen eintritt, unterlassen wir vorerst in ihren Resultaten ausführlich mitzutheilen, da diese nur Temperaturdifferenzen enthalten, welche an einem. Breguet'schen Metallthermometer abgelesen wurden, und die Verfasser beabsichtigen, die Wärmemengen erst dadurch zu

Warmieent bestimmen, dass sie die Versuche mit ähnlichen Thermobeim chemi-metern von ganz gleicher Größe und Gestalt, aber aus verschiedenem Stoffe wiederholen. Der Apparat war so eingerichtet, dass eben sowohl die Abkühlung bei der Verdünnung, als die Erwärmung bei der Verdichtung beobachtet werden konnte. Letztere ergab sich constant größer als erstere für gleiche Dichtigkeitsänderungen. Der Unterschied erklärt sich aus der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Im letzteren Falle war nur die halbe Berührungsfläche mit den ableitenden Wänden der Verdichtungspumpe vorhanden, das Metallthermometer war dagegen von der doppelten Anzahl von Molecülen umgeben. Am Entschiedensten trat jener Unterschied bei dem Wasserstoff hervor. dessen Leitungsvermögen für die Wärme dasjenige der übrigen Gase ungefähr in dem Verhältnis übertrifft, wie das Leitungsvermögen der Metalle das der übrigen starren Körper.

> P. A. Favre (1) hat sich des oben beschriebenen Quecksilbercalorimeters bedient, um die Verhältnisse der Wärmeentwickelung bei Verbindung eines Körpers mit einem zweiten in verschiedenen Verbindungsstufen auszumitteln. Dass diese Verhältnisse nicht immer sehr einfachen Gesetzen zu gehorchen scheinen, erklärt sich aus den mancherlei Abänderungen, welche in denselben durch die verschiedenen Aggregatformen und sonstigen molekularen Modificationen bedingt werden. Zunächst untersuchte Favre die Verbindungen verschiedener Metalloïde unter sich. Bei solchen, deren Chlorverbindungen sich mit Wasser zersetzen, bediente er sich der unterchlorigen Säure zur Oxydation, wobei Chlor frei wurde. Es musste daher vor Allem die Wärmewirkung bei der Bildung oder Zersetzung der unterchlorigen Säure selbst bekannt sein. Favre leitete Chlor in verdünnte Kalilösung, wobei die Reaction

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 241. 311. 412; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 170.

2 Cl + 2 KO + x(HO) = ClK + ClO, KO + x(HO)Die hierbei in den Calorimeter übergehende beim chemi-Wärme enthielt die Verbindungswärme von Chlor mit Kalium, von Chlor mit Sauerstoff zu unterchloriger Säure. ferner der unterchlorigen Säure mit Kali, diese Summe vermindert um die Verbrennungswärme des Kaliums, welches in das Chlorkalium einging. Da die Verbindungswärme der unterchlorigen Säure aus directen Versuchen = 10678.4 Einheiten für 1 Aequivalent des Salzes gefunden war, und für 2 Aequivalent Chlor, welche die Kalilösung aufnahm, 24161.3 Einheiten in das Calorimeter übergingen, so hat man die Gleichung:

97091 + x + 10678,4 - 76288 = 24161,3 oder für die Bildung unterchloriger Säure : x = - 7370 Einheiten.

Dieselbe Größe wurde auch durch gegenseitige Zersetzung von Salzsäure und unterchloriger Säure zu bestimmen gesucht. Das Resultat: 7784, ist jedoch weniger zuverlässig, als das vorhergehende.

Wenn man bei der Bestimmung der Verbindungswärme von unterchloriger Säure mit Kali zwei Säureäquivalente zu 1 Aequivalent Basis setzt, so erhält man 22114 anstatt 10678 Einheiten. Demnach giebt dann ein zweites Aequivalent Basis zugesetzt nochmals 10678 Einheiten, was beweist, dass weder ein saures Salz vorhanden, noch das zweite Aeg. Säure zersetzt worden war. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, dass das neutrale unterchlorigsaure Salz selbst in Gegenwart der Säure eine Zersetzung erlitt, woran die Säure sich nicht betheiligte. Favre bemerkt, dass Balard schon auf dieses Verhalten aufmerksam gemacht habe.

Zur Bestimmung der Wärmewirkung bei der Bildung von Chlorsäure wurde trockenes Chlorgas in concentrirte Kalilösung geleitet, welche vorher mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium gesättigt worden war. Die Reaction ist. folgende:

 $6 \text{ Cl} + 6 \text{ KO} + x(\text{HO}) = 5 \text{ ClK} + \text{ClO}_{\bullet}\text{KO} + x(\text{HO})$ 

wickelung

Für die Bildung von 1 Aeq. krystallisirten chlors. beim chemi-Kali's ergab sich eine Wärmeentwickelung von 23256,1 Einheiten, für die Vereinigung von 1 Aeq. Chlor mit 5 Aeq. Sauerstoff zu Chlorsäure eine Absorption von 65234 Einheiten.

> Die Wärmewirkungen bei der Oxydation des Phosphors wurden verschieden gefunden, je nachdem Phosphor in gewöhnlichem Zustande 'oder in der amorphen Form als rother Phosphor angewendet wurde. Für 1 Aeg. Phosphorsäure erhielt man bei der Verbrennung unter Einwirkung unterchloriger Säure, also bei der Reaction:

> > $P + 5 ClO + x (HO) = PO_s + x (HO) + Cl_s$ für gewöhnlichen Phosphor . . 209476 Einheiten für rothen Phosphor . . . . 181230

Der Unterschied von 28246 Einheiten kommt auf Rechnung der Wärme, welche der Phosphor bei dem Uebergang aus der rothen in die gewöhnliche Modification bindet, da nach Regnault die specifische Wärme der ersteren 0,16981, die der letzteren 0,1887 ist. Um das calorische Aeq. der wasserfreien Phosphorsäure zu erhalten, muss man an obigem Werthe noch die Auslösungswärme der wasserfreien Phosphorsäure in Wasser in Abzug bringen; man erhält 209476 bis 18986 = 190490 Einheiten. Favre bemerkt, dass die kleineren Werthe, welche Abria (181408) und Andrews (183904) fanden, sich aus einer unvollkommenen Verbrennung bei diesen Versuchen erklärten.

Favre wandelte durch Oxydation mittelst unterchloriger Säure phosphorige und unterphosphorige Säure in Phosphorsäure um, und durch Abziehen der Wärmeeffecte von der Oxydationswärme des Phosphors zu Phosphorsäure fand er für gewöhnlichen Phosphor

Oxydationswärme der phosphorigen Säure 140394 unterphosphorigen Säure 48302

Versuche über Oxydation des Arsens führten zu folgenden Resultaten:

Amensiare	•		110787 Warmeent-
este undurchsichtige arsenige Säure .			75363 beim chemi-
Celöste undurchsichtige arsenige Säure .			71690 schen Pro-
Indurchsichtige arsenige Säure mit gelöstem	Kali		9211
Glasartige arsenige Säure mit gelöstem Kali			10542

Es ergiebt sich hieraus die Wärmewirkung für den Uebergang der arsenigen Säure aus dem glasigen in den undurchsichtigen Zustand 1331. — Die calorischen Aequivalente der drei Säuren des Phosphors, von der unterphosphorigen Säure ausgehend, verhalten sich wie 1:2,91:4,36. Die calorischen Aequivalente der beiden höchsten Oxydationsstufen verhalten sich beim Arsen wie 1:1,54, beim Phosphor wie 1:1,49.

Indem Favre abgewogene Gewichtsmengen der Chlorverbindungen von Phosphor und Arsen in Wasser zersetzte, fand er die folgenden calorischen Aequivalente:

	Favre	<b>A</b> bri <b>a</b>	Andrews
Für Phosphorchlorid	100373	102368	109504
Phosphorchlorür	94804	_	_
» Arsenchlorür	71883	_	74550

Es ist bemerkenswerth, dass diese Werthe alle kleiner sind, als diejenigen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, während bei den Metallen (vgl. S. 19) durchaus das Gegentheil stattsindet. Beim Arsen, welches mit großer Energie im Chlor verbrennt, ist der Unterschied nicht groß.

— Auffallend muß der geringe Unterschied zwischen den calorischen Aequivalenten des Phosphorchlorids und des Phosphorchloriurs erscheinen. Da aber nach Cahours das Aequivalent der ersteren Verbindung 8 Volumen Dampf, das der letzteren 4 Volumen Dampf entspricht, so glaubt Favre aus der geringeren Dichte des Chlorids die verhältnissmäsig geringe Zunahme des calorischen Aequivalents beim Uebergang des Chloriurs in Chlorid erklären zu können.

Bezüglich der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs ergaben sich folgende Resultate : Bei der Umwandlung von

beim chemi- 1 schen Pro- cesse. 1							
cesse. 1			ung von		٠.	 	

Die Verbindungen, bei deren Entstehung Wärme absorbirt wird, nämlich das Stickoxydul und die salpetrige Säure, sind auch in der Hitze zersetzbar, während Stickoxyd und Untersalpetersäure in der Hitze beständig sind.

Favre bemerkt, dass die Explosivkraft des Schießpulvers durch zwei Factoren, die Menge der entwickelten Gase und die bei der Zersetzung entbundene Wärmemenge, bedingt sei. Bei dem gewöhnlichen Schießpulver geht von der Verbindungswärme der Kohle zu Kohlensäure und des Kali's aus dem Salpeter zu Schwefelkalium die ganze Verbindungswärme des Stickstoffs und Kaliums mit Sauerstoff zu Salpeter ab, so dass 1 Grm. Pulver nur 530 Wärmeeinheiten entwickelt. Enthält das Gemenge chlors. Kali anstatt Salpeter, ist es:  $\text{ClO}_5$ , KO + S + 2 C, anstatt  $\text{NO}_5$ , KO + S + 3 C, so werden zwar nur 6 anstatt 8 Gasvolumen entwickelt, gleichzeitig werden aber von 1 Grm. des Gemenges bei der Explosion 1328 Wärmeeinheiten entbunden.

Die Verwandlung der gelösten schwefligen Säure in Schwefelsäure geschah im Calorimeter nach der Reaction:

$$SO_1 + x(HO) + Cl = ClH + SO_1 + (x-1)HO$$
1 Aeq. schweflige Säure entwickelt beim Uebergang in  $SO_1$ . 27839 E. Nach Favre und Silbermann ist das calor. Aeq. der  $SO_1$  39373 E.

Nach Favre und Silbermann ist das calor. Acq. der SO, 39373 E. Für natürl: Schwefel ist daher das calor. Acquiv. der SO, = 67212 E.

Das nämliche Acquivalent ermittelte Favre auch direct

Das nämliche Aequivalent ermittelte Favre auch direct durch Auflösen von Schwefel in unterchloriger Säure. Er fand: 64110 Einheiten. Favre ist der Ansicht, dass der große Unterschied des directen und des indirecten Resultates nicht wohl allein aus Beobachtungssehlern erklärt werden könne.

Favre geht von der Ansicht aus, dass unterschweftige Säure und Schwefelsäure, indem sie sich mit einer Basis zu einem löslichen Salze verbinden, gleich viel Wärme ent-

wickeln. Wenn man daher in unterschwefligsaurem Natron wickelnen die Säure durch Schwefelsäure zersetzt, erhält man allein beim chemicalen Proclen Wärmeeffect, welcher aus der Zerlegung der abgeschiedenen unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure hervorgeht. Dieser Wärmeeffect ist ein verschiedener, Te nach dem Grade der Concentration, weil aus der concen-Trirteren Lösung sich der Schwefel in ölartigem Zustand, aus der verdünnteren Lösung in pulverförmigem Zustand absondert. Für ein Aequivalent des krystallisirten Salzes erhält man im ersteren Falle eine Absorption von 1097, im letzteren Falle eine Wärmeentwickelung von 2707 Einheiten. Die Summe dieser beiden Zahlen = 3804 Einheiten entspricht dem Uebergang von 1 Aeq. Schwefel aus dem ölartigen in den pulverförmigen Zustand. Doch hält Favre diesen Werth nur für ein Minimum, da man keine Sicherheit habe, dass in den angeführten Versuchen sich nicht ein Gemenge aus den beiden Schwefelarten präcipitire (1).

Aus 1 Aeq. unterschwefliger Säure erhält man durch Oxydation mittelst unterchloriger Säure 2 Aeq. Schwefelsäure nach der Reaction

$$8_3O_3 + x(HO) + 4 ClO = 2 SO_3 + x(HO) + 4 Cl.$$

Zu der beobachteten Wärmewirkung diejenige zugefügt, welche der Bildung von 4 Aeq. unterchloriger Säure entspricht, erhält man 93953 Einheiten, und wenn man diese von dem doppelten calor. Aeq. der Schwefelsäure abzieht, so ergiebt sich das calor. Aeq. der unterschwefligen Säure = 40467 Einheiten.

Wenn man S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als eine Verbindung von S mit SO<sub>2</sub> betrachtet, und die Zahl 93953 demgemäß in zwei Theile spaltet, deren einer = 27839 die Wärmewirkung bei dem Uebergang von SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> ausdrückt, so erhält man für die Oxydationswärme des Schwefeläquivalents 93953 - 27839 = 66114 Einheiten. Um daraus die Oxydationswärme eines

<sup>(</sup>I) Vgl. hiermit die Bestimmungen von Mitscherlich, Jahresber. f. 1852, 337.

Warmeent Schwefeläquivalents in freiem Zustande abzuleiten, müssen die Wärmewirkungen bei Abscheidung des Schwefeläquivalents aus der unterschwefligen Säure in Anrechnung gebracht werden.

> Man erhält folgende calorische Aequivalente: 66114 + 1097 = 67211 für Schwefelsäure aus ölartigem Schwefel 66114 - 2707 = 63407 für Schwefelsäure aus pulverförmigem Schwefel.

> Das oben mitgetheilte calorische Aequivalent der Schwefelsäure = 64110 Einheiten bezieht sich auf Schwefel, wie er nach Behandlung von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff unaufgelöst zurückbleibt. Dieser scheint also dem pulverförmig abgeschiedenen Schwefel nahe zu kommen. - Es verhalten sich nach dem Vorhergehenden die calorischen Aequivalente der verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels:

> $8 + 0 : 8 + 0_1 : 8 + 0_2 = 20233 : 39373 : 67212 = 1 : 1,95 : 3,32$ was, wie Favre bemerkt, nahe dem Verhältniss der Sauerstoffäquivalente entspricht.

> Auf ganz ähnliche Weise wurden die calorischen Aequivalente der selenigen Säure und Selensäure bestimmt; sie geben, mit entsprechenden Oxydationsstufen des Schwefels zusammengestellt, folgende Vergleichung:

	Calor. Aeq.	Verhältnis	_	Calor. Aeq.	Verhältniss
80,	39374	1	SeO,	23206	1
80,	67212	1,71	SeO,	36360	1,56

Die geringere Verwandtschaft des Selens zum Sauerstoff im Vergleich mit dem Schwefel drückt sich in den kleineren calorischen Aequivalenten aus, gerade wie diess bei dem Arsen im Vergleich zum Phosphor der Fall ist.

Bei der Oxydation von Oxalsäure mittelst unterchloriger Säure zu Kohlensäure nach der Formel:

 $C_3O_3 + 3$  (HO) + ClO + x(HO) = 2 CO<sub>3</sub> + Cl + (x + 3)(HO) wurde die Oxydationswärme von 1 Aequivalent Oxalsäure = 30140 Einheiten gefunden, und es ergiebt sich hiernach folgende Uebersicht der calorischen Aequivalente (1):

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 19.

	Calor. Aequiv.	Verhältnis	Wärmeent-
$\mathbf{c} + \mathbf{o}$	14838	1	wickelung
C + O	33410	2,25	beim chemi- schen Pro-
$C + O_1$	<b>48480</b>	8,27	cesse.

Diese Verhältnisse weichen bedeutend von demjenigen der Anzahl Sauerstoffatome ab.

In den allgemeinen Betrachtungen, welche Favre am Schlusse seiner Arbeit anstellt, hebt er hervor, dass im Allgemeinen die calorischen Aequivalente der Oxydationsstusen des Phosphors, Arsens, Schwefels, Selens und Kohlenstoffs mit der Anzahl der Sauerstoffäquivalente wachsen, welche in die Verbindung eingehen, dass aber nur bei den vier ersten Körpern eine annähernde Proportionalität stattfindet. — Bei den Chlorverbindungen der Metalloïde findet eine solche annähernde Proportionalität nicht statt.

Von der allgemeinen Regel, dass die Verbindungen aller Metalloïde mit Sauerstoff von Wärmeentwickelung begleitet sind, macht zunächst das Chlor eine Ausnahme, welches im Gegentheil sich unter explosiver Wärmeentwickelung vom Sauerstoff trennt. Favre glaubt, dass, wenn es möglich wäre, den Sauerstoff in freiem Zustande in die zu seiner Vereinigung mit Chlor geeignete Modification überzuführen, man dabei eine beträchtliche Bindung von Wärme beobachten müßste. Eine nachher erfolgende Verbindung mit Chlor würde dann mit Wärmeentwickelung begleitet sein, wie die der meisten übrigen Metalloïde. — Auch der Stickstoff bildet von der allgemeinen Regel eine Ausnahme, insofern bei steigender Oxydation desselben abwechselnd Wärmebindung oder Wärmeentwickelung stattfindet.

Interessant sind die Wärmeeffecte, welche den Uebergang eines Körpers aus einer Modification in die andere begleiten. Es werden von 1 Aeq. entwickelt bei dem Uebergang von

gtwöhnlichem Phosphor in amorphen rothen Phosphor . . . 28246 E. gtwöhal. Schwefel in die in Schwefelkohlenstoff unlösl. Modification 3102 E. öhrtigem Schwefel in die in Schwefelkohlenstoff unlösl. Modifi-

estion . . . . . . wenigstens 3804 E.

Wärmeentwickelung beim chemischen Pro-

Es ist nicht zu verkennen, dass die große Zahl von Gesetzmässigkeiten, welche bereits bezüglich der Wärmeentwickelung bei der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen erkannt worden sind, zum Nachdenken über die gemeinschaftliche Ursache dieser Erscheinungen auffor-J. Thomsen (1) hat es versucht, die Grundzüge eines thermochemischen Systems zu entwerfen. Da seine Mittheilungen noch nicht abgeschlossen sind, beschränken wir uns darauf, nur die Sätze anzudeuten, von welchen der Verfasser ausgeht, und die Beobachtungsresultate aufzunehmen, welche er dem vorhandenen Material zugefügt hat. Thomsen geht davon aus: 1) dass die Intensität der chemischen Kraft in demselben Körper bei unveränderter Temperatur immer eine gleiche ist; 2) dass die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ein Mass der bei dem Process in Wirksamkeit getretenen chemischen Kraft ist. Die volle chemische Kraft eines Körpers, gleichbedeutend mit seiner Fähigkeit, Wärme zu entwickeln, nennt Thomsen das thermodyname Aequivalent des Körpers; isodynam oder heterodynam heißen Körper von gleichem oder ungleichem thermodynamem Aequivalent. Er nimmt an, dass die Wärmewirkung bei Bildung einer Verbindung gleich ist dem Unterschied zwischen der Summe der thermodynamen Aequivalente der Bestandtheile und dem thermodynamen Aequivalent der Verbindung. hieraus: 1) dass die Wärmewirkung bei Zerlegung einer Verbindung gleich aber entgegengesetzt ist derjenigen, welche bei ihrer Bildung stattfindet; 2) dass die resultirende Wärmeentwickelung stets dieselbe ist, es mag eine Verbindung successive oder auf einmal aus ihren Bestandtheilen gebildet werden; 3) dass der Unterschied zwischen der Wärmewirkung bei der Bildung zweier isodynamen Verbindungen von ähnlicher chemischer Formel gleich ist dem Unterschied

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 349; XC, 261; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 141; theilweiser Ausz. Pharm. Centr. 1853, 748.

cler thermodynamen Aequivalente derjenigen Bestandtheile, Warmeentwickelung clurch welche die chemische Verschiedenheit beider Ver-beim chemische Probindungen bedingt ist.

Thomsen glaubt ferner, die Hypothese adoptiren zu dürfen, dass die neutralen Salze der meisten Säuren, die Chlor-, die Jod-, die Bromverbindungen, jede Klasse für sich, isodyname Gruppen bilden, und folgert hieraus einige Sätze, welche das Experiment größtentheils schon bestätigt hat. Wenn aus neutralen Lösungen eine Basis durch die andere, ein Metall durch das andere, eine Säure durch die andere, ersetzt werden, so ist die Wärmewirkung allein durch die Natur der sich gegenseitig verdrängenden Körper bedingt und unabhängig von den übrigen Bestandtheilen. -Die Wärmewirkung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung ist stets um ein bestimmtes größer, als die bei der Bildung der entsprechenden Jod- oder Bromverbindung entwickelte Wärme. Wenn aus zwei Verbindungen durch regenseitige Zersetzung zwei andere, den ersteren paarweise isodyname Verbindungen entstehen (z. B. wenn zwei neutrale Salze sich in wässeriger Lösung zersetzen), so tritt keine Wärmewirkung ein, wofern alle Verbindungen gelöst bleiben. Bei der Bildung eines Niederschlages erfolgt eine der Lösungswärme derselben gleiche, aber entgegengesetzte Wärmewirkung. Hiernach läst sich durch doppelte Zersetzung neutraler Salze die Lösungswärme auch solcher Salze bestimmen, welche in Wasser in der That unlöslich sind. (Vgl. oben S. 18 und 19.)

Der zweite Abschnitt von Thomsen's Arbeit enthält eine Reihe experimenteller Bestimmungen der bei der Mischung von Säurehydraten und Oxyden mit Wasser erfolgenden Wärmewirkungen. Die Hydrate wurden mit einer großen Menge Wasser, im Durchschnitt mit 500 Aequivalenten, gemischt, die Mischung war gegen Mittheilung der Luftwärme geschützt und das Verfahren so eingerichtet, das die spec. Wärme des Hydrats aus der Rechnung fiel. Die Temperatursteigerung ging selten über 1°, der UnterWärmeentwickelung schied der Temperaturen der Mischung und der Luft selten
wickelung iber 0°,5. Auf 1 Aeq. der Säure berechnet sind die Recesse. sultate die folgenden:

## 1. Schwefelsäurehydrate.

80, +	но	mit	viel	Wasser	1078	im	Mittel	aus	6	Versuchen
80, + 2	но	•	n	•	678	n	•	27	4	•
80, +4	HO	•	"	"	393		•	*	3	"
80. + 6	НО	n	•	•	280	n	n		4	"

Durch Abziehen der drei letzten Werthe von dem ersteren lassen sich folgende Wärmemengen berechnen, welche, wie man sieht, mit den von Favre und Silbermann für dieselben Fälle direct gefundenen Werthen übereinstimmen:

	nach Thomsen	nach Favre u. Silbermann
SO <sub>3</sub> + HO mit HO	400	896
SO <sub>3</sub> + HO mit 8 HO	685	685
SO <sub>2</sub> + HO mit 5 HO	798	800

## 2. Salpetersäurehydrate.

			e.	хиире	w su	ui c	ուցա ս	ue.			
				•			•			nac	h Hess
NO, +	но	mit	viel	Wasser	945	im	Mittel	aus	4	Versuchen.	969
$NO_{\bullet} + 1,84$	3 <b>H</b> O	"	"	n	710		,	•	7	•	
$NO_3 + 3$	но	•	n	n	511	"	n	n	4	•	571
$NO_3 + 4$	но	77		77	470	"	"	n	4	n	498
$NO_{\bullet} + 4,18$	НО	n	n	77	433		,	77	4	77	
$NO_s + 5$	но	"		•	339	"	n	"	8	•	366
$NO_3 + 6$	но	77			273	,	•	*	3	•	284
$NO_{3} + 8$	но	"	•	79	174	n	•	"	3	•	186
$NO_{s} + 10$	но	•	"	n	119	,,	"	"	3	•	

Zur Vergleichung sind die Resultate der älteren Versuche von Hess ebenfalls beigesetzt.

### 3. Phosphorsäure.

PO, +	3	но	mit	viel	Wasser	690	im	Mittel	aus	5	Versuchen
PO, +	5	но	"	•	"	441	"	*	"	5	n
PO, +	7	но	n	•	,,	337	"	n	"	5	n
PO, +	9	но	77	"	,	259	"	*	"	5	*
PO, +	11	HO	n	77	77	193	au	s einen	ı Ve	rst	ich.

Wasserfreie Phosphorsäure, welche indessen nicht unbedeutende Mengen rothen Phosphor enthielt, entwickelte bei der Mengung mit Wasser im Mittel aus 4 Versuchen 2800 Wärmeeinheiten.

#### 4. Phosphorine Säure.

PO<sub>3</sub> + 8 HO mit viel Wasser 466 im Mittel aus 3 Versuchen PO<sub>3</sub> + 6 HO s s n 304 s n n 2 n

Wärmeentwickelung beim chemischen Pro-

## 5. Essigsäure.

 $\overline{A}$  + 2,78 HO mit viel Wasser 69 im Mittel aus 2 Versuchen  $\overline{A}$  + 3,46 HO = n n 61 = n = 2 n

Weinsäure gab gar keine Wärmewirkung bei Untersuchung einer concentrirten Lösung, welche sieben Aequivalente Wasser enthielt.

## 6. Kalihydrat.

KO	+	6	НО	mit	viel	Wasser	369	im	Mittel	aus	2	Versuchen
KO	+	8	но	77	•	"	251	77	29	"	2	77
KO	+	10	HO	•	•	27	153	•	"	•	2	•
KO	+	12	HO		_	_	116	_	_	_	9	•

# 7. Natronhydrat.

NaO	+	6	но	mit	viel	Wasser	489	im	Mittel	aus	2	Ve	rsuchen
NaO	+	8	но	•	•	•	261	19	"	27	4		77
NaO	+	10	НО	n	n	. <b>n</b>	180		•	•	4		n
NaO	+	12	но	27	29	70	58		,,		4		

Die Wärmemenge, welche ein Hydrat bei der Mischung mit Wasser entwickelt, ist nach den vorstehenden Resultaten von der Natur des Radicals und von der Wassermenge, welche bis zur vollständigen Beendigung des Wärmeentwickelungsprocesses noch hinzukommen muß, abhängig, ohne jedoch dieser Wassermenge proportional zu sein. Die volle Wärmewirkung tritt streng genommen erst bei Zumischung einer unbegrenzten Wassermenge ein. Selbst bei 80 bis 90 Aequivalenten Wassergehalt fand Thomsen die Wärmewirkung der Lösungen von Schwefelsäurehydrat noch nicht beendigt.

Ohne vorerst auf die theoretischen Entwickelungen einzugehen, welche Thomsen in der dritten Abtheilung seiner Arbeit giebt, bemerken wir nur, dass er aus denselben für die Wärmeentwickelung des Schwefelsäurehydrats bei seiner Mischung mit Wasser die Formel:  $W = \frac{s}{s+n} C \text{ ableitet, worin a die Anzahl der zu SO}_3HO$ 

gemischten Wasseratome, n und C aber Constanten bezeich-

Warmeent nen, deren wahre Bedeutung aus der theoretischen Entbeim chemi-wickelung näher erhellt. Berechnet man aus dem Mittel der in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate der Versuche von Favre und Silbermann und von Abria für die Fälle a = 1, = 2, = 3, = 4, = 5, C und n nach der Methode der kleinsten Quadrate, so wird die obige Formel

$$W = \frac{a}{a + 1,7446} \cdot 1085$$

und hieraus ergiebt sich folgende Vergleichung :

		Favre u.				Favre u.	
8	berechnet	Silbermann	Abria		berechnet	Silbermann	Abria
ł	73	58	_	4	756	749	762
ł	. 136	115	_	5	805	800	806
ł	242	223	-	6	841	834	_
1	395	<b>3</b> 96	<b>394</b>	7	871	869	_
2	580	580	581	8	891	889	_
3	686	685	693	9	909	909	

Die mangelnde Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung bei den drei ersten Werthen erklärt Thomsen daraus, dass ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Wassermenge hier einen großen Einflus üben muß.

Aus dem Verdichtungsverhältniss bei Mischung von Wasser und Schwefelsäurehydrat gelangt Thomsen mittelst theoretischer Entwickelungen, welche sich auf die Molecularvolume beziehen, auf welche hier indessen nicht näher eingegangen werden soll, zu einer neuen Bestimmung der in obiger Formel gebrauchten Constanten n. Er findet n = 1,762, während die thermischen Wirkungen n = 1,745ergeben hatten. Der Unterschied ist äußerst unbedeutend, wie sich sehr deutlich zeigt, wenn man mit dem letzteren Werthe von n nach Thomsen's Formeln die Verdichtungsverhältnisse bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser rückwärts berechnet.

Die sämmtlichen Wärmewirkungen der Mischungen von Salpetersäurehydrat mit Wasser können nicht in eine ähnliche Formel gefast werden, wie bei der Schwefelsäure, weil für den Fall NO<sub>5</sub> HO + 3 HO eine plötzliche Aenderung im stetigen Verlauf jener Wirkungen eintritt. Die

Verbindung NO<sub>5</sub>(HO)<sub>4</sub> hat das Maximum der Siedhitze, es ist nämlich der Siedepunkt

86° für NO, HO; 121° für NO, (HO),; 100° für Wasser.

Wenn man indessen von der Verbindung NO<sub>s</sub>(HO). ausgeht und deren Verdünnungen durch Wasser untersucht, so kann man die Wärmewirkungen durch die Formel:

 $W = \frac{a}{a + 2,335}$  474 ausdrücken. Es ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	$NO_3 + (HO)_8 + C$	mit vielem Wasser		
	Versuch	Rechnung		
0	472	474		
1	341	331		
2	275	255		
4	175	174		
6	121	132		

Aehnliches gilt für die Wärmewirkungen der Phosphorsäurehydrate, wenn man PO<sub>s</sub> + 3 HO als selbstständige chemische Verbindung, und in obiger Formel C = 692, n = 3,715 annimmt. Es ergiebt sich dann folgende Vergleichung:

	$PO_s + (HO)_n + s$	mit vielem Wasser
	Versuch	Rechnung
0	693	692
2	446	450
4	352	338
6	264	265
8	199	219

Favre (1) hat Versuche über die Menge der durch Warmeentden galvanischen Strom entwickelten Wärme im Verhältnifs bei der Electrolyse. zur Quantität der Electrolyse angestellt, indem er in das von ihm und Silbermann (S. 11) construirte Quecksilbercalorimeter ein galvanisches Element einsenkte, dessen Stromkreis durch Platindrähte von verschiedener Dicke und Länge geschlossen wurde. Er fand, dass bei gleichen Mengen entwickelten Wasserstoffgases auch unter allen Umständen

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 342; Instit. 1853, 66; Arch. ph. nat. XXII, 270.

Wärmeentwickelung gleiche Wärmemengen entbunden wurden. Die Unterbei der suchung, ob die Wärmemengen die nämlichen blieben, mochte ein durch den Strom magnetisirter Eisenkern dem Maximum seiner Tragkraft entsprechend belastet sein oder nicht, hat noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt.

> W. Thomson (1) bemerkt, man habe es als einen Einwand gegen die chemische Theorie der electrischen Säule betrachtet, dass ihr zufolge die electromotorische Kraft aller Elemente, welche aus Zink und irgend einem andern weniger oxydabeln Metall gebildet sind, gleich sein müsse, während doch ein Zinkzinnelement nur etwa die Hälfte der Kraft eines Zinkplatinelements besitze. Joule habe aber den Schlüssel zur Hebung dieser Schwierigkeit gegeben, indem er zeigte, dass ungleiche Wärmemengen bei der Entwickelung gleicher Wasserstoffmengen an verschiedenen Metallflächen entbunden werden. hat nun in Beziehung auf diesen Gegenstand folgenden Satz bewiesen: ein schwacher continuirlicher Strom, welcher mittelst einer Zinkelectrode durch eine Zersetzungszelle geführt wird, entwickelt auf der Zinkfläche mehr Wärme, als wenn er durch die nämliche Zelle mittelst einer Platinelectrode geführt würde; der Unterschied beider Wärmemengen ist derjenigen gleich, welche ein Zinkplatinelement in einem Draht von sehr beträchtlichem Widerstand und bei gleicher Stromstärke, wie die vorher angenommene, entwickeln würde. - Von zwei Zellen, welche in denselben Stromkreis eingeschlossen waren und aus deren ersterer der Strom durch eine Zinkelectrode, aus der zweiten durch eine Platinelectrode austrat, entwickelte die erstere eine merklich größere Wärmemenge. Trennt man die beiden Electroden einer Zelle durch poröse Diaphragmen, so entwickeln schwache Ströme wenigstens bei Anwendung von Zinkelectroden mehr Wärme am negativen,

<sup>(1)</sup> Arch. ph. nat. XXIV, 171, aus den Mittheil, bei der 22. British association for the advanc, of science.

als am positiven Pole, bei Anwendung von Platinelectroden fand das Umgekehrte statt.

Koosen (1) hat eine Abhandlung über das Verhältniss Mochanische permanenter Gase zur Wärme publicirt, welche sich durch die geschickte Art auszeichnet, mit welcher der Verfasser die Theorie des Regenerators der calorischen Maschine benutzt, um den Leser von dem Standpunkt der Hypothese, welche den Untersuchungen von Carnot und Clapevron (2) zu Grunde lag, auf denjenigen der neueren, hauptsächlich durch die Ideen von Mayer und die Experimente von Joule begründeten Wärmetheorie überzuführen. Zugleich ergiebt sich, unter welchen Bedingungen die Luftexpansionsmaschine dem Ideal einer Wärmebetriebsmaschine, d. h. einer solchen, in welcher nur so viel Wärme verschwindet, als in Arbeit umgesetzt wird, nahe kommen würde. würde diess dann der Fall sein, wenn die aus dem Betriebscylinder ausgestossene Luft im Regenerator durch so viele einander unendlich nahe Metallnetze striche, dass sie von der Temperatur des mit dem Feuerraum in Berührung stehenden Cylinders auf die Temperatur der Atmosphäre abgekühlt würde, ohne unterwegs einmal mit einem Körper in Berührung gewesen zu sein, welcher gegen die vorbeistreichende Luft eine endliche Temperaturdifferenz darböte. Ebenso würde die vorher comprimirte atmosphärische Luft unter gleichen Bedingungen zum Betriebscylinder gelangen, nachdem sie dessen Temperatur unterwegs im Regenerator angenommen. Nur die Wärme, welche erforderlich ist, die Luft während ihrer Expansion im Betriebscylinder auf ihrer Anfangstemperatur zu erhalten, müste die Luft in jedem Augenblick von den durch das Feuer erhitzten Wänden des Cylinders entnehmen, und diese Wärmemenge würde im Betrieb unmittelbar in Arbeit umgesetzt.

Ist t die Temperatur des Cylinders, to die der Atmosphäre, T, die Temperatur der aus dem Cylinder ausge-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 487. — (2) Jahresber. f. 1850, 87.

ŧ

Machanische tretenen Luft, nachdem sie eine Strecke x des Regenerators Warme: durchströmt hat, T die Temperatur der aus der Atmosphäre einströmenden Luft an derselben Stelle, so berechnet Koosen folgende Ausdrücke:

$$T_1 = t - \frac{s \, x \, (t - t_0)}{1 + s \, L}; \quad T = t - (1 + s \, x) \, \frac{(t - t_0)}{1 + s \, L},$$

worin L die ganze Länge des Regenerators und s eine von den specifischen Wärmen und den specifischen Gewichten der Substanz der Metallnetze und der Luft abhängige Constante, und zwar insbesondere proportional der specifischen Wärme des angewendeten Metalles, bedeuten. T, kann für x = L nur dann der Temperatur to der Atmosphäre gleich werden, wenn L unendlich groß ist; ebenso ist aber dann auch die Temperatur T der einströmenden Luft gleich t geworden, bis die Luft am Cylinder ankommt. Der Unterschied  $T_1 - T = \frac{t - t_0}{1 + sL}$  der sich abkühlenden Luftschicht in irgend einem Querschnitt des Regenerators und des Regenerators selbst in dem nämlichen Querschnitt ist verschwindend klein, wenn das Product sL sehr groß ist. Also nicht allein durch Verlängerung des Regenerators, sondern durch die mit Rücksicht auf die specifische Wärme getroffene Auswahl des Metalls kann man sich diesem idealen Zustande nähern.

Nachdem nun Koosen an dem Beispiel der vollkommen calorischen Maschine klar gemacht, dass die mechanische Leistung keineswegs, wie Carnot (1) annahm, davon abhängig ist, dass eine gewisse Wärmemenge aus einem heisen in einen kalten Körper übergehe, sondern dass die ausgenommene Wärme nur dazu diene, die durch Ausdehnung der Luft verschwundene zu ersetzen, entwickelt er weiter, dass es bei einem Gase nur fühlbare, keine latente

<sup>(1)</sup> Es scheint indessen, dass Carnot wenigstens für den Fall der Maximumsleistung sich den Vorgang nicht anders gedacht habe, als Koosen ihn betrachtet wissen will; vgl. Jahresber. f. 1850, 37.

Tirme gebe. Er stützt diesen Satz auf die Versuche von Mochanische oule, bei welchen dieser Forscher einmal stark compriirte Luft in ein luftleeres Gefäs überströmen liess und bei keine Aenderung der Gesammttemperatur wahrnahm. ihrend das anderemal, wo er comprimirte Luft in die mosphäre strömen liefs, einen der geleisteten Arbeit oportionalen Wärmeverlust beobachtete. Es sei damit tht gesagt, bemerkt Koosen, dass Wärme sich in chanische Arbeit wirklich umwandele, sondern die Uebergung durch Arbeit sei nur als eine dritte Fortpflanzungs-; der Wärme zu denjenigen durch Leitung und Strahng hinzuzunehmen.

In dem Falle, wenn comprimirte Luft aus einem Gese in ein zweites überströmt, wird bekanntlich die Temratur im letzteren um einige Grade erhöht, im ersteren 1 eben so viel erniedrigt, ohne dass die Gesammtwärme durch eine Aenderung erleidet. Clément und Desmes erklärten diese Erscheinung aus einer specifischen arme des Vacuums; Koosen sieht darin (wie diess auch n Andern schon geschehen ist) nur eine Uebertragung n Wärme vermittelst der mechanischen Arbeit, welche 3 später überströmende Luft bei Verdichtung der zuerst ergeströmten leistet. Durch eine mathematische Betrachng findet er die ganze bis zur Ausgleichung der Spaningen geleistete Arbeit = P. V. 0.1931, wo P und V e im ersten Gefälse im Anfang des Versuchs vorhandenen ruck- und Volumgrößen bedeuten. Dieser Ausdruck giebt dessen, anf Joule's Versuche angewendet, eine weit ringere Wärmewirkung, als sie beobachtet wurde, was oosen aus der beim Ueberströmen stattfindenden Reiıng erklärt. Er glaubt, man werde sich durch gehörige bänderung des Versuchs dem theoretischen Resultat weit ehr nähern können.

Koosen bemerkt, dass eigentlich nur die specifische Värme der Gase bei constantem Volum einen unveränderchen Werth habe, indem die Volumänderung, welche er-

Mariache forderlich sei, das Gas bei steigender Temperatur auf dem Warme. anfänglichen Drugk zu arhalten unter Leistung sehn u anfänglichen Druck zu erhalten, unter Leistung sehr ungleicher Mengen mechanischer Arbeit, folglich unter Bindung sehr ungleicher Wärmemengen geschehen könne. Verfasser weist diess an den zwei extremen Fällen, in deren erstem der Druck in jedem Augenblick des Versuchs wirklich constant ist, in deren zweitem die Temperaturerhöhung rest bei constantem Volum vorgenommen, dieses aber dann bis zur Herstellung des anfänglichen Druckes erweitert gedacht wird, mittelst mathematischer Entwickelung näher nach. In dem ersten Falle, dem sich die Versuche von Laroch e und Bérard möglichst genähert haben, ist der Unterschied beider specifischer Wärmen noch am Geringsten. Doch glaubt Koosen, dass durchschnittlich die spec. Wärme der Luft bei allen Messungen etwas zu groß erhalten worden sei. – Ist c die spec. Wärme bei constantem Druck, c' diejenige bei constantem Volum, so ist (c-c') dt die Wärmemenge, welche bei der mit der Temperaturerhöhung dt verbundenen Ausdehnung dv unter dem constanten Druck p in der Form mechanischen Effectes ausgetreten ist. Dieser Effect ist = pdv und vermöge der Gleichung pv =  $K(1 + \alpha t)$ , welche das Mariotte'sche und G a y-L u s s a c'sche Gesetz darstellt, auch  $= K \cdot \alpha \cdot dt$ . Man hat demnach für das mechanische Aequivalent der Wärme  $A = \frac{K \alpha}{c-c'}$ . Diese Gleichung, in Verbindung mit dem aus der Schallfortpflanzung mit hinreichender Genauigkeit abgeleiteten Quotienten  $\frac{c}{c'} = \mu$ , gestattet eine Controle für die experimentellen Bestimmungen von c und c'.

Indem Koosen den Fall, in welchem Luft sich in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefässe ausdehnt und dabei jeden Augenblick einen ihrer ganzen Spannung entsprechenden Widerstand überwindet, so dass die dieser höchst möglichen Arbeit entsprechende Wärmemenge austritt, mathematisch behandelt, gelangt er zu den drei folgenden Relationen:

Mechanische Theorie der

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\mu}; \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}\right)^{\frac{\mu}{\mu-1}};$$

$$\frac{v_0}{v} = \left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}\right)^{\frac{1}{\mu-1}}$$

zwischen Druck und Volum, Druck und Temperatur und Volum und Temperatur, deren erste von Poisson (1) schon entwickelt wurde.

Unter der Annahme, die Ausdehnung geschehe bis ins Unendliche, also bis p=0, gelangt Koosen zu einem Ausdruck für die gesammte in einer gegebenen Gewichtsmenge Gas bei der Temperatur  $t_0$  enthaltene Wärme, nämlich  $q=\frac{k\ (1+a\ t_0)}{(\mu-1)\ A}$ , wie man sieht, eine lineare Function der Temperatur. Der Quotient  $\frac{dq}{dt}=\frac{k\ a}{(\mu-1)\ A}$  ist gleich der spec. Wärme bei constantem Volum, und durch Einsetzen der für die atmosphärische Luft geltenden Werthe der auf der linken Seite der Gleichung vorkommenden Größen erhält man jene spec. Wärme c' = 0,18, während man aus der bekannten spec. Wärme bei constantem Druck c=0,267 mittelst des Quotienten  $\mu=1,421$  den Werth c'=0,187 ableitet.

Man darf, um die Uebereinstimmung zwischen den Betrachtungen von Koosen und den in früheren Berichten mitgetheilten allgemeineren Entwickelungen von Clausius, Thomson und Rankine (2) nicht zu vermissen, nicht übersehen, daß Koosen überall die Gültigkeit der Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze voraussetzt, seine Resultate also nur innerhalb der hierdurch gegebenen Grenzen Anwendung finden.

Am Schlusse seiner Abhandlung fügt der Verfasser noch einige Betrachtungen allgemeinerer Art hinzu. Um

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 42. — (2) Jahresber. f. 1850, 87. 47. 49; f. 1851, 25. 28. 31. 32. 36.

Mochanische auf eine anschauliche Weise zu zeigen, dass Luft, welche sich ausdehnt, ohne mechanische Arbeit zu leisten, ihre Temperatur beibehält, lies Koosen in einem 8 Zoll langen, 1 Zoll im Durchmesser haltenden Cylinder von starkem Eisenblech die Luft mittelst eines mit der Hand bewegten, luftdicht und mit möglichst wenig Reibung gehenden Stempels auf etwa 1/3 ihres Volums zusammendrücken. dann aber jedesmal den Kolben frei zurückgehen, so dass die eingepresste Luft nur die Reibung und den atmosphärischen Druck zu überwinden hatte. Nach hundert einander rasch folgenden Compressionen hatte sich die ganze Eisenmasse um etwa 15° bis 20° erwärmt. Die große Erhitzung der Luft, welche hiernach stattgefunden haben musste, konnte nach Koosen's Ansicht unmöglich durch die Reibung allein hervorgerufen sein.

> Wenn feste Massen oder Flüssigkeiten durch mechanische Kräfte zusammengedrückt werden und sich dann unter weit geringeren Widerständen wieder ausdehnen, muß ein großer Theil der mechanischen Arbeit als Wärme zum Vorschein kommen. Die Erhitzung kalter Metalle durch Hämmern beruht hierauf, desgleichen die Wärmeentwickelung durch Reibung, da diese aus einer Menge kleiner Stöße besteht, nach welchen die Theilchen unter geringerem Widerstand in ihre frühere Lage zurückkehren. Dass keineswegs eine oleibende Formänderung Bedingung für die bei diesen Vorgängen auftretende Wärme ist, beweist die Wärmeentwickelung bei der Flüssigkeitsreibung, welche Joule zu seinen Messungen des mechanischen Wärmeäquivalentes gedient hat. - Endlich weist Koosen noch darauf hin, dass, analog mit der Reibung, die Entwickelung der Wärme aus festen und flüssigen Körpern, wenn sie von wiederholten Impulsen fester elastischer Medien, d. h. von Wellen getroffen werden, also die strahlende Wärme, aus einer ähnlichen Absorption der lebendigen Kraft des äußern Impulses sich erklären lasse. Ein theilweises Verschwinden der lebendigen Kraft von Schwingungen beim

Auftreffen auf andere Medien ist nur dadurch möglich, Mechanische as die Compressionen unter einem andern Druck des warme. chwingenden Mittels erfolgen, als die nachherige Wiederusdehnung.

Wir fügen hier eine Beobachtung von Regnault (1) a, welche derselbe in der Publication seiner Messungen er specifischen Wärmen einfacher und zusammengesetzter asarten (vgl. diesen Bericht unter spec. Wärme) als eine olche mittheilt, welche ihn schon vor längerer Zeit veranist habe, in seinen Vorträgen ähnliche Ideen auszusprehen, wie sie den Entwickelungen der mechanischen Wärmeneorieen von Mayer, Joule, Clausius, Thomson nd Rankine zu Grunde liegen. Eine Gasmasse M archstreicht bei drei aufeinander folgenden Versuchen ein chlangenrohr, worin sie sich auf 100° erwärmt, und dann n Calorimeter, dessen anfängliche Temperatur 0° ist. Bei em ersten Versuch erwärmt sich das Gas unter dem Druck ar Atmosphäre, bei dem zweiten geht es durch beide pparate unter dem Druck von 10 Atmosphären, bei dem ritten Versuch erwärmt sich das Gas unter dem Druck n 10 Atmosphären und dehnt sich im Calorimeter bis ster den Druck von 1 Atmosphäre aus. Bezeichnet man e Temperaturerhöhungen des letzteren bei diesen drei ersuchen mit t, t' und t", so findet man t' beinahe gleich und t", welches man wegen der bei der Ausdehnung vom machen aufs zehnfache Volum absorbirten Wärme kleiner warten sollte, ergiebt der Versuch größer als t und t'.

Die Resultate, welche Regnault bei seinen Messunm der spec. Wärme einfacher und zusammengesetzter ase (vgl. diesen Bericht unter spec. Wärme) erhielt, sind m Rankine (2) zu einigen interessanten theoretischen bleitungen und Vergleichungen benutzt worden. Ist zuichst der Elasticitätsmodul der Luft bei 0°: h = 26214

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 680; Pogg. Ann. LXXXIX, 840. — ) Phil. Mag. [4] V, 437.

Mechanische Fuss; die absolute Temperatur des Eispunkts, mit einem Theorie der vollkommenen Gasthermometer gemessen,  $\tau_0 = 274^{\circ},6$ ; das mechanische Aequivalent der spec. Wärme des Wassers oder Joule's Wärmeäquivalent  $K_{\sigma} = 1389,6$  Fusspfund; das Verhältniss der spec. Wärme der Lust bei constantem Druck zu der spec. Wärme bei constantem Volum 1 + N = 1,4 oder = 1,41; so sind die Arbeitsäquivalente dieser beiden spec. Wärmen der Lust in Fussen:  $K_{\tau} = \frac{h}{\tau_0 N}$  und  $K_{\tau} = \frac{h}{T_0} \left( \frac{1}{N} + 1 \right)$ , und es berechnen sich demnach die folgenden Werthe:

	K,	K <sub>P</sub>	K <sub>v</sub> K <sub>o</sub>	K <sub>p</sub>
Für 1 + N = 1,40	238,6	384,0	0,1717	0,2404
Für 1 + N = 1,41	232,8	328,2	0,1675	0,2361
Joule's (1) Versuche Regnault's Versuche			<u> </u>	0,28
zwischen — 30° u. + 10° C.	_	l —		0,2379
" + 10° u. + 100° C.	_	_	-	0,2379
" 0° u. 225°C.	-	<b> </b>	-	0,2376

Rankine bemerkt, dass die Unveränderlichkeit der spec. Wärme der Lust zwischen — 30° + 225° für seine Theorie der Molecularwirbel spreche, aus welcher er jene Unveränderlichkeit theoretisch abgeleitet habe. Der mit dem Coëfficienten 1,41 theoretisch abgeleitete Werth der spec. Wärme der Lust schließt sich so nahe an den beobachteten an, als es die unvermeidlichen Beobachtungssehler erwarten lassen.

Wenn  $H_1$  das mechanische Aequivalent der ganzen Wärmesumme ist, welche von einer thermodynamischen Maschine bei der absoluten Temperatur  $\tau_1$  aufgenommen wird,  $H_2$  das entsprechende Aequivalent für die Temperatur  $\tau_2$ , k die Temperatur des absoluten Nullpunkts der

<sup>(1)</sup> Joule hat sich veranlasst gesehen, seine Resultate gegen eine kritische Bemerkung Regnault's in Schutz zu nehmen: Phil. Mag. [4] VI, 143; Instit. 1853, 382.

Wärme, so ist die theoretische Leistung einer zwischen den Mechanische Temperaturen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  thätigen Maschine  $\frac{H_1 - H_2}{H_1}$   $= \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 - k}$  und Carnot's Function hat den Werth  $= \frac{K_{\sigma}}{\tau - k} = \frac{1}{C}$  (1).

Aus der von Regnault bestimmten spec. Wärme des gesättigten Wasserdampfs, nämlich 0,475, folgt, daß für diesen die Verhältnisse zwischen Druck, Dichte und Temperatur bei hohen Spannungen weit von denjenigen eines vollkommenen Gases verschieden sind.

In einer zweiten Mittheilung giebt Rankine (2) eine Vergleichung zwischen den experimentell bestimmten und den mit Hülfe von Regnault's Zahlen und nach den Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Schallgeschwindigkeiten in einigen Gasen. Wenn die Bezeichnungen, welche oben gebraucht wurden, beibehalten werden und V das Volum der Gewichtseinheit eines Gases bei 0° und dem Druck P bedeutet, so ist die Schallgeschwindigkeit bekanntlich durch den Ausdruck:  $\mathbf{u} = \sqrt{gh} \frac{\mathbf{K}_p}{\mathbf{K}_v}$  gegeben. Um nun aus den von Regnault gemessenen Werthen von  $\frac{\mathbf{K}_p}{\mathbf{K}_{\varpi}}$ , das Verhältnifs  $\frac{\mathbf{K}_p}{\mathbf{K}_v}$  ableiten zu können, bedarf es einer durch die Theorie gebotenen Relation zwischen  $\frac{\mathbf{K}_p}{\mathbf{K}_{\varpi}}$  und  $\frac{\mathbf{K}_r}{\mathbf{K}_{\varpi}}$ , welche Rankine in seinen theoretischen Entwickelungen in folgender Form erhält:

$$\frac{K_{P} - K_{V}}{K_{\varpi}} = \varphi(\tau) \frac{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\tau}\right)^{2}}{-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}}.$$

Nun ist aber, wie oben schon bemerkt wurde,  $\varphi$  ( $\tau$ ) =  $\tau - k$  zu setzen, ferner  $\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{\tau - \lambda}$ , wo  $\lambda$  nahe

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1850, 44. — (2) Phil. Mag. [4] V, 483.

Mechanische Theorie der 
$$= 1^{\circ},6$$
, und  $-\frac{dP}{dV} = \frac{P}{V}$ , somit findet man  $\frac{K_{p} - K_{v}}{K_{O}}$ 

$$= \frac{\tau - k}{(\tau - \lambda)^{1}} \cdot P \cdot V. \quad \text{Unter Anwendung dieser Formelra}$$
ergiebt sich die folgende Zusammenstellung :

Gase	h. Regnault Meter	Regnault	K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub> Kv	Kv Meter	K <sub>p</sub> Kv	schwin bei Theorie Meter	Be- obacht. Meter	Beobachter
Luft	7990	0,2379	100,76	29,27	71,49	1,4094	382,35	332,37	Bravais, Mar- tins
	ľ								Moll, v. Beek
Sauerstoff .	7226,8	0,2182	92,41	26,47	65,94	1,4014	315,19	317,7	Dulong
Wasserstoff.	115462	3,4046							Dulong
Kohlenoxyd	8259,3	0,2479	105,0	30,25	74,75	1,4047	337,84	337,40	Dulong
Kohlensäure	5225,6	0,2164	91,65	119,56	72,09	1,2714	255,28	261,6	Dulong

Bei der Kohlensäure wird die Rechnung verwickelter, weil es nöthig ist, bei diesem Gase die Cohäsion der Theilchen mit in Anschlag zu bringen. Wegen der größeren Menge influirender Fehlerquellen ist daher auch bei der Kohlensäure die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem theoretisch berechneten Resultat nicht ganz so befriedigend, als bei den übrigen Gasen.

Reech (1) hat eine ausführliche mathematische Theorie der mechanischen Wirkungen der Wärme publicirt.

W. Thomson (2) hat eine mathematische Lösung des Problems gegeben, welche Arbeit von einem in seinen verschiedenen Theilen ungleich erhitzten Körper, welcher aber weder von Außen Wärme empfängt, noch solche nach Außen abgiebt, geleistet werden kann, wenn die Temperaturausgleichung durch Vermittelung vollkommener thermodynamischer Maschinen geschieht. Er hat ferner die Größe der über den Körper gleichmäßig verbreiteten Endtemperatur, welche unter diesen Umständen eintritt, zu ermitteln gesucht. Da Thomson das Resultat seiner Analyse nicht

<sup>(1)</sup> Liouville, Journal des mathématiques pures et appliquées XVIII, 357. — (2) Phil. Mag. [4] V, 102.

mit physikalischen Daten vergleicht, so theilen wir den Gang der Entwickelung nicht mit.

Joule (1) hat eine vergleichende Betrachtung des Mechanische Nutzeffectes derjenigen Maschinen gegeben, in welchen chemische Kräfte als letzte Ursache der Bewegung dienen. Er theilt diese Maschinen in drei Klassen: 1) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte unter Vermittelung der Lebenskraft wirken, die Kraftäusserungen des thierischen Organismus; 2) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte unter Vermittelung des electrischen Stromes arbeiten, die gewöhnlichen electromagnetischen Maschinen; 3) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte durch die Wärme wirken, welche sie entbinden, die Dampfmaschinen und heiße Luft-Maschinen.

Bezüglich der ersteren Klasse beschränkt sich der Verfasser auf allgemeinere Betrachtungen; er ist der Ansicht, dass die Versuche und Beobachtungen von Magnus und Liebig über die Art, wie der eingeathmete Sauerstoff im Organismus sich in Kohlensäure verwandelt, zu dem Schlusse führen, dass bei jeder Anstrengung eines Thieres ein Theil der Muskelfaser sich mit Sauerstoff verbindet und die ganze bei dieser Verbindung entwickelte Kraft in Muskelthätigkeit umgesetzt wird, ohne einen Verlust in der Form von Wärme. Dieser Schlus, welcher noch außerdem durch Versuche gestützt wird, welche Joule mit Scoresby (2) gemeinschaftlich publicirte, beweist, dass der thierische Organismus unter dem Gesichtspunkt der Kraftöconomie eine unendlich vollkommenere Maschine ist, als alle von Menschen erfundenen.

Ihr am nächsten kommt in der angedeuteten Beziehung die electromagnetische Mäschine. Ist a die Intensität des electrischen Stromes beim Ruhezustand, b während der

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 1; Instit. 1853, 164; Dingl. pol. J. CXXVIII, 81; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 179. — (2) Phil. Mag. [3] XXVIII, 451.

Mechanische Wirkung chemischer Kräfte. Bewegung der Maschine, so ist  $\frac{a-b}{a}$  der Antheil chemischer Kraft, welcher mechanisch nutzbar wird.

Joule's eigene Versuche haben ergeben, daß 1 Gran Zink, in der Daniell'schen Kette verzehrt, so viel Wärme entwickeln kann, um 1 Pfund Wasser um 0°,105 C. zu erwärmen, während das mechanische Aequivalent der Wärme gleich 1389 Fußspfund ist. Hiernach ist die Arbeit, entsprechend der Auflösung von 1 Gran Zink in der Daniell'schen Kette,  $A = \frac{145,8 \ (a-b)}{a}$ .

Bezüglich der Wärmemaschinen geht Joule von einem Satze aus, welchen W. Thomson in seiner dynamischen Theorie der Wärme bewiesen, nämlich dass, wenn die bei Zusammendrückung eines Gases entwickelte Wärme äquivalent ist der dabei aufgewendeten Arbeit, der Wärmeantheil, welcher von einer vollkommenen thermodynamischen Maschine in Arbeit umgesetzt wird, gleich ist dem durchlaufenen Temperaturabstande, dividirt durch die höchste dabei vorkommende Temperatur, gerechnet vom absoluten Nullpunkt der Wärme an. Sind a und b die Grenzen dieses Temperaturabstandes (bei einer Dampfmaschine z. B. die Temperatur des Kessels und des Condensators), in absoluter Temperatur ausgedrückt, so ist jener Wärmeantheil durch a-b, also durch einen ähnlichen Ausdruck, wie die nützlich verwendete Kraft bei der electromagnetischen Maschine gegeben. Da das Kraftäquivalent von 1 Gran Kohle = 1261,45 Fusspfund, so ist die Arbeit jeder thermodynamischen Maschine  $=\frac{1261,45 (a-b)}{a}$ ; bei einer Dampfmaschine müßte man sich freilich hierbei die Expansion bis zur äußersten Grenze getrieben denken und von jedem Verlust durch Reibung, sowie von jedem nutzlosen Entweichen der Wärme absehen.

W. Thomson hat auf den Vorzug aufmerksam gemacht, welchen die mit heißer Luft getriebenen

Maschinen darin besitzen, dass sie (wenigstens in der Wechanische Wirkung! Theorie) innerhalb eines so großen Temperaturintervalls Joule's Maschine, welche die durch arbeiten können. Thomson's Formel ausgedrückten Vorzüge in sich vereinigt, besteht aus drei Theilen, einer Verdichtungspumpe, einem Erhitzungsbehälter und einem Expansionscylinder-Der Raumgehalt des Cylinders verhält sich zu dem der Pumpe wie die absolute Temperatur der Luft beim Austritt aus dem Erhitzungsbehälter zu der Temperatur beim Der Expansionsmechanismus schliefst jedesmal ab, wenn so viel Luft aus dem Behälter ausgetreten ist, als ein Pumpenstofs ihm zuführt. Aus dem Cylinder tritt die Luft bei dem atmosphärischen Drucke und der oben mit b bezeichneten absoluten Temperatur aus. - Um eine Vergleichung des Effectes einer derartigen Maschine mit einer Dampfmaschine vorzunehmen, denkt sich Joule eine Maschine der ersten Art, welche mit 15 Pfund Druck auf den Quadratzoll und bei 10° Lufttemperatur arbeitet. Die Expansion erstreckt sich auf drei Viertel des Cylinders. In der Verdichtungspumpe findet das umgekehrte Verhältnis statt; der Kolben durchläuft drei Viertel des Weges, ehe die Luft so weit verdichtet ist, um in den Behälter einzudringen. Die Temperatur, mit welcher sie eintritt, findet man nach Poisson's Formel  $t' = t \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1}$ , also

aus der Gleichung t' =  $(273 + 10) \left(\frac{4}{1}\right)^{0.41} = 226^{0},4$ ,

der Druck beträgt 105,9 Pfund auf den Quadratzoll. Verhält sich der Raumgehalt des Cylinders zu dem der Pumpe wie 4: 3, so wird die Dichte der Luft in beiden Räumen sich wie 3: 4 verhalten müssen, wenn die Luftmenge im Behälter unverändert bleiben soll. Die Temperatur der letzteren muss daher auf 392°,8 erhalten werden, wenn sie dem Druck von 105°,9 Pfund das Gleichgewicht halten soll. Während aber die Luft unter den angegebenen Verhältnissen aus dem Behälter in den Cylinder strömt, verlässt

Mechanische sie den letzteren bei dem atmosphärischen Druck und der Temperatur von 104°,5. Legt man der Effectberechnung nach der oben gegebenen Formel das im Expansionscylinder durchlaufene Temperaturintervall zu Grunde und verwandelt die Temperaturen in absolute, so ist die Arbeit, welche bei der Verzehrung von 1 Gran Steinkohle entwickelt wird:

$$A = \frac{1261,45(665,6-377,5)}{665,6} = 546,9$$
 Fufspfund.

Um mit dieser Maschine eine Dampfmaschine unter den möglichst günstigen Umständen zu vergleichen, nimmt Joule an, dass der Dampf noch bei einer Spannung von 14 Atmosphären mit Sicherheit verwendet werden könne. Nach den Versuchen der franz. Academiker entspricht dieser Spannung eine Temperatur von 1970,2; wird der Condensator auf 26°,7 erhalten, so ist die Arbeit von 1 Gran Steinkohle

$$A = \frac{1261,45 (470 - 299,4)}{470} = 457,76$$
 Fufspfund,

also kleiner als die obige, während die Maschine mit heißer Luft nur in mittleren, die Dampfmaschine unter den günstigsten Verhältnissen angenommen ist. Am Schlusse seiner Arbeit macht Joule noch einige Bemerkungen darüber, wie man die theoretischen Vorzüge der Maschine mit heißer Luft möglichst verwirklichen könne, unter Anderem, indem man die im Feuerraum entwickelte Wärme dadurch möglichst nutzbar mache, dass man die Luft beim Uebergang aus der Verdichtungspumpe in den Expansionscylinder durch den Feuerraum selbst streichen lasse.

Mechanische Wirkung erhitzter Luft.

Rankine (1) bemerkt in einem Zusatz zu der mitgetheilten Arbeit Joule's, dass bei den Wärmemaschinen die Functionen a und b, wie Joule angenommen, den absoluten Temperaturen proportional seien, wenn man die specifische Wärme des Gases als eine bei allen Temperaturen constante Größe ansehen dürfe, oder wenn die bei der

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 6.

Zusammendrückung eines Gases entwickelte Wärme das Mechanische Wirkung volle Aequivalent der angewendeten Kraft sei, was indessen nur bei dem sogenannten vollkommenen Gaszustand eintreten könne. Aus seiner Theorie der Molecularwirbel (1) hat Rankine abgeleitet, dass a und b den absoluten Temperaturen, vermindert um eine constante Größe k, proportional sind, welche nichts anderes sein soll, als der Abstand des absoluten Nullpunktes der Gaselasticität von dem absoluten Nullpunkt der Wärme, ein Werth, den Rankine annähernd zu 2º bestimmt hat. Es wäre also danach  $\frac{a-b}{a} = \frac{t_a-t_b}{t_a-k}$ . Der genannte Mathematiker setzt weiter unter Beifügung der bezüglichen Formeln auseinander, wie die Größe k aus den Versuchen von Joule und Thomson (2) über den Ausfluss comprimirter Luft bestimmt werden könne, namentlich, wenn diese Versuche auf Kohlensäure ausgedehnt würden, weil sich diese weiter vom vollkommenen Gaszustand entfernt, als atmosphärische Luft. Rankine giebt ferner an, theoretisch gefunden zu haben, das die zur Aufhebung der Cohäsion bei der Kohlensäure verwendete Wärme direct proportional sei dem Unterschied zwischen der anfänglichen und endlichen Dichte, und umgekehrt proportional der folgenden Function der absoluten Temperatur:  $\frac{2a}{a^2} - \frac{b}{a}$ , so das jene Wärmeabsorption bei einer gewissen Temperatur verschwände und in Wärmeentbindung überginge, welche dann bei zunehmender Temperatur allmälig unmerklich würde. Für atmosphärische Luft wäre das Gesetz weit verwickelter. - Den absoluten Nullpunkt der Wärme, welcher gewöhnlich zu 273° angenommen wird, findet Rankine aus Regnault's Versuchen mit Luft und Kohlensäure bei allmälig abnehmendem Druck mit abnehmender Dichte der Grenze 274°,6 sich nähern. Er hält diesen Werth bis auf einen kleinen Bruchtheil eines Grades genau.

Mechanische Wirkung erhitzter Luft. Joule und Thomson (1) zeigen an, dass sie ihredoben erwähnten Versuche über die mit dem Aussluss von Gasen verbundenen thermischen Wirkungen in größerem Masstabe und mit vollkommeneren Apparaten fortgesetzt haben. Wir verschieben weitere Mittheilungen bis zur ausführlicheren Publication der Resultate.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Während einerseits die Ideen Mayer's und die Versuche Joule's mehreren Mathematikern und Physikern Veranlassung gaben, die mechanische Theorie der Wärme einer neuen Bearbeitung zu unterziehen, und es auch gelungen ist, von dem Grundsatz der Ueberführbarkeit der Wärme in mechanische Arbeit, und umgekehrt von mechanischer Arbeit in Wärme, ausgehend, eine Anzahl vorher nur empirisch begründeter Gesetzmässigkeiten aus dem Gebiet der Wärmeerscheinungen theoretisch unter einander zu verbinden, - hat es andererseits an Bemühungen nicht gefehlt, die practische Anwendung der Wärme zur Hervorbringung mechanischer Arbeit unter günstigeren Bedingungen zu realisiren, als es in den Dampfmaschinen seither geschehen ist. Es gehören dahin die Versuche der Anwendung von überhitztem Dampf durch Boutigny (2) und durch Tes\_ tud de Beauregard (3), ferner die vereinte Benutzung von Wasserdampf und der Dämpfe einer Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt, wie z. B. Aether oder Chloroform. Du Trembley (4) hat ein Dampfschiff mit einer Vorrichtung versehen, durch welche die Wärme des bereits expandirte Dampfes, die sonst unmittelbar in den Condensator übergehen würde, zur Verdampfung von Aether angewendet wird. Das Wasser verdichtet sich und geht mit der Wärme. die ihm dann noch bleibt, in den Kessel zurück; der Aetherdampf treibt einen Kolben, welcher mit dem nämlichen

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 230; Instit. 1853, 416; Arch. ph. nat XXIV, 70. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 53; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 419. — (3) Vgl. 8. 62 f. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 408 u. 409; Instit. 1853, 248; Dingl. pol. J. CXXXI, 407.

Balancier in Verbindung steht, an welchem auch der Kol- Neue Anben des Wasserdampfcylinders angreift, und nachdem er als Betriebs sich in einem von kaltem Wasser umflossenen Behälter verdichtet hat, geht er in das Reservoir zurück, aus welchem er sich als Dampf entwickelte. Nach dem Berichte du Trembley's brauchte die Maschine bei Anwendung von Wasserdampf allein 4,31 bis 4,51 Kilogr. Kohle, bei vereinter Anwendung von Wasser- und Aetherdampf aber nur 1,11 Kilogr. Kohle für Eine Pferdekraft, ein allerdings ansserordentliches Resultat. Die Maschine soll so vollkommen gearbeitet sein, dass fast gar kein Verlust an Aether stattfinde, wodurch sowohl das Kostspielige, als das Gefährliche einer solchen Anwendung wegfällt.

Mehr aber, als durch die angeführten Vorschläge, ist die Aufmerksamkeit der Forscher und Techniker durch den Gedanken in Anspruch genommen worden, ein permanentes Gas, die atmosphärische Luft, als Vehikel zur Ueberführung der Wärme in mechanische Arbeit anzuwen-Da hier die ganze Verdampfungswärme, überhaupt jede innere Arbeit wegfällt, so verspricht die Theorie, dass jene Ueberführung ohne allen Verlust, demnach der nämliche mechanische Effect mit geringerem Aufwand an Brennmaterial, als bei irgend einer Art von Dampfmaschinen, stattfinde. Joule (1) hat bereits diese Consequenz gezogen und Vorschläge zur Verwirklichung gemacht; der im Jahre 1848 verstorbene Prehn (2) hatte verschiedene Pläne zur Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft ausgearbeitet, aber erst durch Eriksson sind stehende Maschinen und Schiffslocomotiven nach dem genannten Princip so ausgeführt worden, dass sie mit einiger Aussicht auf Erfolg mit den Dampfmaschinen in die Schranken treten konnten.

In Nordamerika, Deutschland und Frankreich sind vorzugsweise theoretische Bearbeitungen des gedachten Pro-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 39. — (2) Dingl. pol. J. CXXVI, 154.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebs-

blems mit besonderer Rücksicht auf Eriksson's Maschine publicirt worden. Ein deutscher Bearbeiter, Redtenbacher (1), stellt das Princip der Wirkungsweise der Wärme in der calorischen Maschine etwa in der folgenden Art dar. Die Einrichtung des Apparates besteht aus folgenden wesentlichen Theilen: 1) aus einer Luftverdichtungspumpe, welche ähnlich wie im Cylindergebläse eingerichtet sein kann; 2) aus einem Röhrenofen, in welchem die verdichtete Luft stark erhitzt werden kann; 3) aus einem mit Kolben und Expansionssteuerung versehenen Cylinder, in welchem die comprimirte und erhitzte Luft durch Ausdehnung wirkt; 4) aus einem Mechanismus, welcher die Kolben der Verdichtungspumpe und des Expansionscylinders verbindet und ihre hin- und hergehende Bewegung in rotirende verwandelt. - Nehme man an, das Volumen des Verdichtungscylinders sei 1 Cubikmeter, das des Treibcylinders 2 Cubikmeter. Der Widerstand sei so beschaffen, dass im Beharrungszustand der Bewegung der Maschine die Spannung der Luft in den Röhren 2 Atmosphären betragen müsse. Die Temperatur sei so hoch, dass die Spannung der Luft durch Erhitzung sich verdoppelt, also nahe 300°; die Expansion erstrecke sich auf die Hälfte des Kolbengangs. Bei jedem Kolbenschub wird dann durch die Luftpumpe 1 Cubikmeter Luft auf 2 Atmosphären verdichtet, also ein halber Cubikmeter Luft von dieser Spannung in die Erhitzungsröhren getrieben, da auf 300° erhitzt, so dass dieses Luftquantum wieder auf 1 Cubikmeter ausgedehnt, bis zum Augenblick der Absperrung die Hälfte des Treibcylinders bei unveränderter Spannung von 2 Atmosphären erfüllt. Die Kraft, welche bis dahin entwickelt worden ist (2 Kilogramm auf jeden Quadratcentimeter des Kolbens und diesen Druck fortbewegt um die Hälfte der Cylinderlänge) genügt, um den während des ganzen Kol-

<sup>(1)</sup> Die calorische Maschine, zweite vermehrte Auflage, Mannheim 1853, S. 1 u. 5; vgl. auch Dingl. pol. J. CXXVIII, 86.

benschubs entgegenwirkenden atmosphärischen Druck auf- Neue Anwendungen zuwiegen; die Kraft, welche während der Expansion ent- der Wärme als Betriebs. wickelt wird, bleibt also als Ueberschufs. Die Wirkung bei der Ausdehnung von 1 Cubikmeter Luft von 2 Atmosphären Spannung auf das doppelte Volum ist zweimal so grofs als die Kraft, welche zur Verdichtung von 1 Cubikmeter Luft von 1 auf 2 Atmosphären Spannung erfordert und folglich bei jedem Kolbenschub von der Luftverdichtungspumpe in Anspruch genommen wird. Bei jedem Schub bleibt daher eine verwendbare Kraft übrig, so groß, als sie bei der Ausdehnung von einem halben Cubikmeter Luft oder Dampf von 2 auf 1 Atmosphäre Spannung entwickelt wird. Um einen halben Cubikmeter Luft von 2 Atmosphären Spannung auf 300° zu erwärmen, sind: 1.2.1,29. 0,238.300 = 92 Wärmeeinheiten nöthig; um einen halben Cubikmeter Dampf von 2 Atmosphären Spannung aus Wasser von  $0^{\circ}$  zu erzeugen, bedarf es  $\frac{1}{4} \cdot 1,117 \cdot 650 = 363$ Wärmeeinheiten, also viermal so viel Wärme, als für eine gleiche mechanische Leistung mittelst erhitzter Luft. Freiich ist bei dieser Vergleichung keine Rücksicht auf die den beiden Maschinengattungen anklebenden Unvollkommenheiten genommen, welche durch die aus ihnen folgenden Verluste möglicher Weise den ganzen öconomischen Vorrug der calorischen Maschine vor der Dampfmaschine aufwiegen oder selbst umkehren könnten. In der That sind es aber nicht diese Rücksichten, welche vorerst die practische Anwendung der calorischen Maschine zu hindern oder wenigstens zu beschränken scheinen, sondern vielmehr die Unmöglichkeit, hinlängliche Kraft bei einem nicht allzu colossalen Umfang der Maschinentheile zu entwickeln. Um dem, was Dampfmaschinen von hohem Druck in dieser Beziehung leisten, einigermaßen nahe zu kommen, müßsten die Erhitzung und die Luftverdichtung bis zu einem Grad gesteigert werden, bei welchem sich bis jetzt in der Praxis unübersteigliche Hindernisse darbieten. - Redtenbacher (1)

<sup>(1)</sup> Am S. 54 angef. Orte.

als Betriebs-kraft.

Neue An gelangt in seiner gründlichen mathematisch-technischen Entwickelung des Gegenstandes im Wesentlichen zu folgenden Resultaten: 1) Das Verhältnis zwischen dem Nutzeffect der Maschine und dem Brennstoffverbrauch ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Kolbenbewegungen, von der Länge des Kolbenschubs, von der Größe der Maschine, von der Luftart, mit welcher die Maschine betrieben würde, und, was besondere Beachtung verdient, von der Temperatur, bis zu welcher die Luft erhitzt wird. 2) Jenes Verhältniss hängt aber, außer von der Güte des Heizapparates, ab von dem Grade der Luftverdichtung, von dem Grade der Expansion. 3) Die vortheilhafteste Expansion ist diejenige, bei welcher die Luft am Ende derselben nur noch den Reibungswiderständen und dem vor dem Kolben wirkenden atmosphärischen Druck das Gleichgewicht hält. 4) Unter Voraussetzung dieses Endzustandes ist eine möglichst starke Verdichtung der Luft, welche eine starke Expansion erlaubt, vortheilhaft. 5) Wird die Luft auf 4 Atmosphären verdichtet, dann auf 300° erhitzt und lässt man sie dann auf das Dreifache ihres Volums sich ausdehnen. so beträgt der Brennstoffaufwand nur die Hälfte von dem, welchen die besten Dampfmaschinen bei gleicher Kraft zum Betriebe erfordern. Bei Verdichtung auf 5 Atmosphären. Erhitzung auf 400° und Expansion auf etwas mehr als das Dreifache, ist jenes Verhältniss des Brennstoffauswandes wie 1: 3. 7) Die vortheilhafteste Anordnung des Heizapparates ist diejenige, bei welcher die zu erwärmende Luft in Röhren nach einer Richtung strömt, die jener, nach welcher sich die Verbrennungsgase bewegen, entgegengesetzt ist. 8) Die Heizfläche des Apparates fällt unter günstigen Umständen kleiner aus, als die eines Dampfkessels von gleicher Kraftleistung. 9) Die Größe der Maschine, welche nach dem Querschnitte des Treibcylinders und Pumpencylinders beurtheilt werden kann, ist der Kolbengeschwindigkeit, dem Grade der Lusterhitzung und dem Logarithmus des Lustverdichtungsgrades verkehrt proportional. Wenn die calo-

Elsche Maschine nicht größer ausfallen soll, als eine Watt'- Nome An-Sche Dampfmaschine von gleicher Kraft, so muss die Lust der Warme 4 Atmosphären verdichtet, auf 300° erhitzt werden, und die Kolbengeschwindigkeit muss 1,3 Meter in der Secunde betragen. Die starke Lufterhitzung ist also nur nöthig, damit die Maschine nicht zu groß ausfällt, denn der öconomische Nutzeffect ist direct davon nicht abhängig. lange die practischen Mittel nicht beschafft sind, um die vortheilhafte Verwendung des Brennstoffs in den calorischen Maschinen möglich zu machen, wird eine allgemeine Verdrängung der Dampfmaschinen durch dieselben vorerst nicht eintreten können. 11) Diese Mittel aber wären a) für den Luftheizungsapparat ein nicht zu kostspieliges Metall, welches den Einwirkungen der bis zu 1000° erhitzten Verbrennungsgase und der bis zu 300° und 400° erhitzten atmosphärischen Luft dauernd widerstände; b) für die Maschine entweder eine Einrichtung, bei welcher die mit der erhitzten atmosphärischen Luft in Berührung kommenden Theile ihre relative Lage gegen einander nicht änderten, oder eine Substanz, welche sich bei einer Temperatur von 300° bis 400° wie Oel bei mäßiger Temperatur verhielte, also bei dieser Temperatur fett und leicht flüssig bliebe.

Da der Zweck dieser Berichte eine detaillirte Beschreibung der Eriksson'schen Maschine, welche ohnehin ohne beigegebene Figur kaum verständlich sein könnte, nicht gestattet, so beschränken wir uns darauf, anzuführen, wo solche Beschreibungen zu finden sind. - Von Lissignol (1) ist eine ausführliche Beschreibung und gute Abbildung einer Maschine gegeben worden, welche Eriksson zuerst erbaute und sogleich zur Sicherung eines Patents nach Frankreich sandte. Lissign ol schickt der Beschreibung allgemeine Betrachtungen (2) über die verschiedenen Arten, die Wärme als bewegende Kraft anzuwenden, voraus, und

<sup>(1)</sup> Arch. ph. nat. XXIV, 230 bis 238. — (2) Arch. ph. nat. XXIV, 209.

- lässt eine Theorie (1) der calorischen Maschine nebst verschiedenen aus dieser Theorie fliefsenden Schlufsfolgerungen nachfolgen. - Kurze Beschreibungen der Eriksson'schen Schiffsmaschine finden sich in den Archives des sciences physiques et naturelles (2) und in Silliman's American Journal (3); ausführlichere Beschreibungen mit beigegebenen Figuren in Redtenbacher's (4) Werk über die calorische Maschine, von W. Norton (5) mitgetheilt in Silliman's Journal, im Institut (6), ferner von Poppe (7) und von Boileau (8). Redtenbacher giebt zugleich die Zahlenwerthe der Dimensionen und Leistungen der Maschine, sowie eine kritische Beurtheilung derselben vom Standpunkte seiner vorangeschickten Theorie (9); und lässt endlich eine vergleichende Theorie der verschiedenen mit den Schiffsmaschinen verbundenen Treibapparate - der Ruderräder, der Schraube und Turbine - folgen (10). Der genannte Mathematiker erwartet, wenn es gelingen sollte, die calorische Maschine in der That unter solchen Verhältnissen darzustellen, dass sie bei gleicher Kraftleistung mit einer Schiffsdampfmaschine nur 1/3 der Brennstoffmenge bedarf, namentlich eine bedeutende Steigerung des Seeverkehrs. Der Kohlenverbrauch eines Schiffes wächst im quadratischen Verhältniss seiner linearen Dimensionen, der Tonnengehalt im cubischen, so dass die Länge eines Schiffes demnach der größten Strecke, für welche es hinreichenden Kohlenvorrath einnehmen soll, direct proportional sein muss. Kleine Dampfschiffe z. B. von 200 Pferdekraft können, wenn 5 Meter Geschwindigkeit in der Sekunde gefordert wird, die Küste von Amerika nicht mehr erreichen. Bei Anwendung vollkommener calorischer Maschinen würden weit kleinere

<sup>(1)</sup> Arch. ph. nat. XXIV, 238 bis 249. — (2) Arch. ph. nat. XXII, 149. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 284. — (4) Die calorische Maschine, 96 bis 99. — (5) Sill. Am. J. [2] XV, 393; Dingl. pol. J. CXXIX, 186. — (6) Instit. 1858, 86. — (7) Dingl. pol. J. CXXVII, 401. — (8) Ann. min. [5] II, 453. 464. — (9) Die calorische Maschine, 100 bis 107. — (10) Die calorische Maschine, 107 bis 131.

Schiffe ausreichend sein. - Norton hat seiner Beschreibung Noue An-Cine Theorie der calorischen Maschine, sowie detaillirte der Warme Angaben über den Betrieb, nämlich die Leistung und den Rohlenverbrauch von Eriksson's Maschine, folgen lassen. Er giebt dann eine ausführliche, auf practische Resultate egründete Vergleichung der calorischen mit Schiffsdampfmaschinen von verschiedener Einrichtung und Kraft bezüglich des Kohlenverbrauchs, des Gewichtes und Volums der Maschine selbst, bezüglich der Reibung und Widerstände, sowie der Anwendbarkeit für große Geschwindigkeiten. Die Resultate dieser interessanten Arbeit sind im Wesentlichen folgende: 1) Eriksson's Maschine leistet, im Verreleich mit den best-eingerichteten Schiffsdampfmaschinen, eleichen Effect mit der Ersparung von 1/6 bis 1/3 des Brennstoffs. Wäre es möglich, die höchste theoretische Leistung der calorischen Maschine zu realisiren, so würde die Ersparung 70 pC. betragen. 2) Dermalen ist das Gewicht der calorischen Maschine ungefähr dreimal so groß, als das einer gleichkräftigen Schiffsdampfmaschine. Bei der würde immer noch ein Mehrgewicht von 30 pC. bleiben. Ebenso ist bezüglich des Raumes, welchen die Maschine einnimmt, der Vorzug entschieden auf Seite der Dampfmaschine. – Diese Umstände müssen vorerst die weitere Verbreitung der calorischen Maschine hindern. Die volle theoretische Leistung würde nur gleichzeitig mit der Erzeugung hoher Geschwindigkeiten zu erreichen sein. Zunächst werden die Maschinen nur als ste-

Der Gedanke, erhitzte Luft zum Betrieb von Maschinen anzuwenden, ist anerkannt weder neu noch Eriksson eigenthümlich; daher denn die Physiker und Techniker, welche schon seit einer Reihe von Jahren mit der Verwirklichung jener Idee beschäftigt waren, und unter welchen wir Fran-

hende Landmaschinen oder zu solchem Seetransport dienen können, bei welchem es auf rasche Beförderung nicht an-

kommt.

als Betrichs kraft.

chot(1), Lemoine(2), Liais(3) und Andraud(4) nender warme nen, nicht nöthig gehabt hätten, Prioritätsreclamationen zu Es bleibt immer Eriksson's unbestreitbares erheben. Verdienst, zuerst eine heiße Luft-Maschine so ausgeführt zu haben, dass sie, gleichgültig ob mit größerem oder geringerem öconomischem Vortheil, wirklich practische Dienste in der Schifffahrt leisten konnte.

> Wir haben eines Theils der calorischen Maschine noch nicht erwähnt, dessen Erfindung Eriksson ausschliefslich angehört und welcher, wiewohl mit Unrecht, von vielen Seiten als die Hauptursache der Brennstofföconomie angesehen wurde, welche jene Maschine gewährt. Es ist diess der sogenannte Regenerator, eine Anzahl siebförmiger Netze von Metalldraht, welche die heisse Luft, nachdem sie im Expansionscylinder gedient hat, durchströmt und dabei den größten Theil ihrer Wärme an das Metall abgiebt. Beim Aufgang des Kolbens wird die in der Verdichtungspumpe zusammengepresste Luft durch atmosphärische Luft durch die nunmehr erhitzten Metallnetze getrieben und nimmt dabei die Wärme auf, welche die heisse Luft vorher abgegeben hatte. Wäre es möglich, die Abkühlung auf diesem Wege bis zur Temperatur der Atmosphäre, die Erhitzung bis auf die Temperatur der Luft im Reservoir oder im Expansionscylinder zu treiben, und böten die Metallnetze der durchströmenden Luft keine Widerstände dar, so würde während des Betriebs der Maschine nur die Wärme von Außen zu ersetzen sein, welche sich während der Kolbenbewegung und insbesondere während der Expansion der Luft in mechanische Arbeit umsetzt. Jene Verhältnisse lassen sich aber nicht realisiren, und der Regenerator ist weit davon entfernt, jenen außerordentlichen Nutzen zu gewähren. -

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 223; Instit. 1853, 42; Sill. Am. J. [2] XV, 418. — (2) Compt. rend. XXXVI, 263; Instit. 1853, 49 u. 88; Sill. Am. J. [2] XV, 418. - (3) Compt. rend. XXXVI, 260; Instit. 1858, 50. — (4) Instit. 1853, 75; Sill. Am. J. [2] XV, 422.

Redtenbacher (1) hat eine Theorie dieses Apparates zu Neue Angeben versucht und ist zu folgendem Resultat gelangt : der Warme Wenn L das Gewicht der Luft ist, welche bei jedem Kolbenschub in den Regenerator geht, I die specifische Wärme der Luft, N das Gewicht aller Netze des Regenerators, n die specifische Wärme des Metalls, aus welchem die Netze stehen, so ist das Verhältniss zwischen dem Brennstofffwand, welchen eine Einrichtung mit Regenerator erforert und jenem einer Einrichtung ohne Regenerator: Dieser Ausdruck wird am Kleinsten, also der Nutzen des Regenerators am Größten, wenn der Bruch  $\frac{\text{Li}}{\text{Nn}}$ wöglichst klein wird. Würde dieser Bruch verschwindend lein, was ein aufserordentlich schweres Netzwerk erforderte. 👟 o würde obiges Verhältniss gleich 1/2, d. h. es wäre mit em Regenerator halb so viel Brennmaterial nöthig, als ohne Da man dieses Verhältnis indessen in der Praxis bei Weitem nicht erreichen kann, da man, wenn man keinen Regenerator anwendet, einen großen Theil der Wärme der ausströmenden Luft dadurch nutzbar machen kann, dass man sie anstatt kalter atmosphärischer Luft in den Heerd des Heizapparates leitet, da ferner durch den Wegfall des Regenerators die Maschine sich nicht nur vereinfacht, sondern auch der Widerstand vor dem Kolben des Treibcylinders sich bedeutend mindert, so glaubt Redtenbacher sich nicht zu Gunsten jenes in der Idee so sinnreichen Apparates aussprechen zu können. - Galy-Cazalat (2), welcher ganz die nämlichen Formeln für die Wirksamkeit des Regenerators mittheilt, wie Redtenbacher, hat sich noch ungünstiger über den Nutzen dieses Apparates ausgesprochen. Da sich die Luft beim Ausströmen durch den Regenerator ausdehne, kühle sie sich zumeist hierdurch ab, und theile der Metallmasse nur einen äußerst

<sup>(1)</sup> Die calorische Maschine, S. 91 bis 96. — (2) Compt. rend. XXXVI, 298; Instit. 1853, 58 u. 62.

Neue An. geringen Theil ihrer Wärme mit, deren Gewinnung durch wendungen der Warme den Widerstand, welchen die Metallnetze der ausströmenden als Betriebs-Luft böten, vollständig aufgewogen werde. Franchot (1) und Lemoine (2) haben sich veranlasst gesehen, diesen Schlüssen Galy-Cazalat's Widerspruch entgegenzusetzen. Von Combes (3) ist der französischen Regierung über die Leistungen der Eriksson'schen Maschine Bericht erstattet worden.

> Tresca (4) behauptet, die Formel Poisson's, welche die Temperatur x eines Gases giebt, welches ohne Aufnahme und Abgabe von Wärme von einem Drucke P und einer Temperatur t zu einem geringeren Drucke p übergeht, sei auf große Temperaturänderungen nicht anwendbar. Einen genaueren Werth für x gebe die folgende Formel:

$$x = \frac{t}{k} + \frac{apt + p - P}{ap} \left(\frac{k - 1}{k}\right)$$

worin k das Verhältnifs der spec. Wärme des Gases bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, und a den Ausdehnungscoëfficienten des Gases durch die Wärme bedeutet. Bezüglich der calorischen Maschine bemerkt Tresca, dass dieselbe nur bei starker anfänglicher Verdichtung der Luft einen Vorzug vor den Dampfmaschinen mit starker Expansion behaupten könne, und dass das große Volum der Luft, welches viel Arbeit zur Speisung der Maschine nöthig mache, einerseits, der Umstand, dass man die Luft nur bis zur atmosphärischen Spannung, den Wasserdampf aber bis zu einem kleinen Bruchtheil dieser Spannung benutzen könne, andererseits, jenen Vorzug wesentlich heschränke.

De Vaux (5) hat, ausgehend von der Untersuchung der schon oben, S. 52, erwähnten Maschine von Testud de

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXI, 393; Instit. 1853, 75. — (2) Compt. rend. XXXVI, 394; Instit. 1853, 75. — (3) Ann. min. (1853) [5] III, 775; Dingl. pol. J. CXXX, 81. - (4) Compt. rend. XXXVI, 610; Instit. 1853, 113. — (5) Instit. 1853, 115.

Beauregard (1) mit überhitztem Wasserdampf, die Lei- Neue Anstungen der heißen Luftmaschine mit derjenigen von Dampf- der Warme maschinen auf rein theoretischem Wege verglichen. findet das Maximum des Effectes eines Gases, dessen Ausdehnungscoëfficient gleich a ist und welches in der Maschine von 0° auf to erhitzt wird, gleich at - log. nat. (1 + at); die aufgewendete Wärmemenge ist = s. c. t, wo s das spec. Gewicht, c die spec. Wärme des Gases ist. Für atmosphärische Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt ist a = 0,00377; s = 1,3; c = 0,29, also die durch Eine Wärmeeinheit entwickelte Kraft gleich 0,01 - log. nat.  $(1 + 0.00377 t) - \log nat. 0.377 t$ ; und hiernach berechnet sich folgende Tafel:

Temperatur	Nützliche Arbeit für 1 Wärmeeinheit		Temperatur	Nützliche Arbeit für 1 Wärmeeinheit		
<b>50°</b>	8 15.1	log <b>ram</b> mmeter	400°	39 Kilogrammmeter		
100•	16	,	500°	44		
200°	25,5		600°	48	•	
300*	300		1000°	59		

Unterhalb 200º erscheint, wie de Vaux bemerkt, die Wirkung der Luft weniger vortheilhaft, als die des Dam-Pfes; bei höheren Temperaturen aber kehrt sich das Verhaltnis um. Weder bei der heißen Luft noch beim Dampf wurde in den angeführten Betrachtungen die Expansion mit in Rechnung genommen.

Barnard (2) hat ebenfalls die Theorie der calorischen Maschine einer mathematischen Behandlung unterworfen und Ausdrücke für den Wärmeaufwand und den Nutzeffect Man findet in seiner Arbeit eine Tafel (3), entwickelt. welche das Verhältniss des Nutzeffectes der calorischen Maschine zur Dampfmaschine unter den drei Annahmen giebt, dass in letzterer keine Expansion, oder eine gleiche Expansion wie in der Luftmaschine, oder endlich eine Expansion auf das dreifache Volum' stattfinde. Dabei sind für das

<sup>(1)</sup> Annales des travaux publics X, 441; Sill. Am. J. [2] XV, 419 u. 420. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 218. 232. 351; vgl. auch S. 293. — (3) Sill, Am. J. [2] XVI, 855.

Nene Anwendungen der Wärme als Betriebs

Verhältnis der Kolbenquerschnitte im Verdichtungsim Expansionscylinder sowohl, als für die Größe de pansion in der calorischen Maschine Werthe zwische und 0.6 angenommen. Da Barnard der Ansicht ist, mit 300° die Grenze der in der calorischen Maschine p tisch anwendbaren Temperaturen erreicht sei, so erwa er eine Erhöhung der Maschinenkraft nur von einer V größerung der Verdichtungspumpe, so dass mehr Luft jedem Kolbenschub zur Wirksamkeit kommt, oder von ein größeren Expansionsverhältnifs. Um aber dem ungleichen Druck in verschiedenen Theilen des Schubs ersten Falle, oder dem Herabsinken der Kraft und erlaubte Grenze im zweiten Falle zu begegnen und Anwendung einer Doppelmaschine einen höheren Dr möglich zu machen, schlägt Barnard (1) die Anwend von drei anstatt der von Eriksson angewendeten 1 Cylinder und Kolben vor. Die drei Kolben sind mit nämlichen Kolbenstange verbunden, und zwei Cylindia nen zur Luftverdichtung in der Art, dass ein Theil die Arbeit im Aufgang, ein zweiter Theil im Niedergang Kolbenstange verrichtet wird.

Reech (2) hat die Mängel und Vorzüge der calorisc Maschine gegenüber den Dampfmaschinen einer kritisc Beleuchtung unterworfen und die Bedingungen her gehoben, durch deren Erfüllung die erstere Maschine größere Vollkommenheit erlangen würde. Insbesong glaubt Reech, daß jene Bedingungen am Meisten de Anwendung einer Turbine als Bewegungsapparat reak werden könnten. Er gelangt in diesen Betrachtungen dem Resultat, daß eine Maschine, welche die Wärme vortheilhaftester Weise benutzen sollte, aus den folgen Theilen bestehen müsse: 1) einer Turbine, welche du die heißen Gase bei möglichst hoher Temperatur und m

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 286. — (2) Compt. rend. XXXVI, Instit. 1853, 98; Dingl. pol. J. CXXVIII, 89.

65.

inicarigem Druck bewegt wird; 2) einem Erwär- Noue Anwarmen zu behälter mit einer sehr großen Zahl verticaler Röh- der Warmen mit sehr dünnen Wänden, in welchen die ausgedehnte kraft. Inft zum Zwecke der Abkühlung von Oben nach Unten durchströmt, während in dem Raume zwischen den Röhren die comprimirte kalte Luft zum Zwecke der Erwärmung von Unten nach Oben strömt; 3) einem geschlossenen Ofen, mit einer überschüssigen Menge von Brennmaterial in verticaler Schichtung gefüllt, und von einer geringen Menge aus dem Erwärmungsbehälter kommenden Luft durchströmt, welche die am unteren Ende der Säule eingeleitete Verbrennung unterhalt; die übrige Luft des Erwärmungsbehälters mischt sich in einem Feuerraum mit den glühenden Verbrennungsgasen und nimmt da die zum Betrieb der Turbine geeignete gleichmässige Temperatur an; 4) einem Gebläse, welches kalte, wenig comprimirte Luft in den Erwärmungsbehälter treibt.' Die Luft, welche aus diesem Behalter austritt, spaltet sich in der Nähe des Ofens in zwei Ströme, deren gegenseitiges Verhältnis mittelst einer Klappe regulirt werden kann. Der eine Strom geht durch das Brennmaterial in die Feuerkammer, der andere geht unmittelbar dahin, und man kann daher mittelst der gedachten Klappe die Endtemperatur, welche sich in der Feuerkammer herstellen soll, nach Belieben reguliren.

Nach Mittheilungen von Combes und Poncelet (1) hat sich auch Burdin schon längere Zeit mit der Anwendung der Turbine in den heiße Luft-Maschinen beschäftigt. Diese Anwendung würde den ganzen Umfang der Dampfmaschinen und der Maschinen mit heißer Luft fast ausschließlich auf den Erhitzungsbehälter reduciren. Die Hauptschwierigkeit besteht aber darin, daß die elastischen Flüssigkeiten unter dem Einfluß nicht großer Druckkräfte schon sehr bedeutende Geschwindigkeiten annehmen und daher die Turbinen, wenn sie die vorhandene Kraft mög-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 582.

lichst nutzbar machen sollen, in eine allzuheftige Umdreder Wärme hungsgeschwindigkeit versetzt werden müssen. naire (1) hat seine Ansichten darüber entwickelt, dieser Uebelstand durch Anwendung mehrerer Reihen vo Turbinen, jede Reihe zu einer nämlichen Axe gehörig beseitigt werden könne, indem die Luft, von einer Turbing andern übergehend, nur allmälig ihre ganze G schwindigkeit abgebe. Sämmtliche Axen übertragen ihre Bewegung auf ein nämliches Rad. Bezüglich der näheren Beschreibung der Mechanik, welche nach Tournaire, um mit Nutzen dienen zu können, mit höchster Präcision ausgearbeitet sein muß, verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Folgerungen aus der mechani-Wirme theorie.

Waterstone (2) hat allgemeine Betrachtungen über die Consequenzen angestellt, welche sich aus der mechanischen Auffassungsweise der Wärmeerscheinungen ziehen lassen. Er ist der Meinung, dass aus dem Zusanmenwicke der Schwerkraft mit der molecularen Centrifugalkraft, welche die Wärme erzeugt, ein ungleiches Leitungsvermögen der Körper nach Oben, nach Unten und in hefrizontalem Sinne hervorgehen müsse. — Er sucht ferner zeigen, dass die Wärme der Sonne, die centrale Wärme der Erde allein aus der centripetalen Bewegung der Materie beim ursprünglichen Verdichten jener Körper aus dem kosmischen Nebel erklärt werden könne; er berechnet. welche Wärmemenge durch eine bestimmte jährliche traction des Sonnenkörpers für die Strahlung nach Außen gewonnen werde, ferner welche Wärmemenge durch die jährlich auf die Oberfläche jener Himmelskörper herabfallenden Aerolithen (Mayer (3) hat schon ähnliche Rechnungen aufgestellt, um daraus den Ersatz der jährlich in den Raum gestrahlten Sonnenwärme zu erklären) entbunden werde. – Schliefslich beschreibt Waterstone eine

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 588. — (2) Instit. 1853, 370. — (3) Juhresber. f. 1851, 25.

Bemühungen, zu einer experimentellen Bestimmung der Temperatur der Sonne zu gelangen, welche indessen bis jetzt noch nicht zu einem definitiven Resultate geführt hen.

Rankine (1) berichtet über einen Apparat von Smyth, Abbühlung bei Ausdehnung der Luft eintretennung der Luft eintretennung der Temperaturerniedrigung practische Anwendung auf Abkühlung der Zimmerluft in heißen Klimaten macht.

Luft wird durch eine Pumpe in ein Reservoir zusamengepreßt, kühlt sich dann auf die Temperatur der Atmohäre ab, indem sie in verdichtetem Zustand ein von asser umgebenes Röhrensystem durchströmt, und tritt vau dem atmosphärischen Drucke wieder ausdehnt und ch dabei abkühlt. Rankine berechnet, dass man mit her Dampsmaschine von 1 Pferdekraft, welche dient, die locke des Recipienten zu heben und zu senken, jede tunde 66000 Cubikfuß Luft von 32° auf 15° abkühlen

Potter (2) hat eine Untersuchung über die bei Gaserdichtung frei werdende Wärme angestellt. Den Ausdruck der Beziehung zwischen Spannung und Dichte, das
Boyle- und Mariotte'sche Gesetz, nennt er das erste,
den Ausdruck der Beziehung zwischen Volum und Temperatur bei constanter Spannung, das Dalton- und GayLussac'sche Gesetz, das zweite, den Ausdruck der Beziehung zwischen Spannung und Temperatur bei constanter
Dichte, das Amontons'sche Gesetz, das dritte Gesetz der
Gase. Der Zweck seiner Untersuchung ist, als den Ausdruck, der Beziehung zwischen Volum und Temperatur,
wenn die Wärmemenge constant ist, — das vierte Gesetz der Gase zu finden. In einem kugelförmigen Siedegefüß wurde Luft auf mehr als drei Atmosphären Spannung

ŧ

<sup>(1)</sup> Indik, 1853, 419; Dingl. pol. J. CXXX, 412. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 161.

Abkühlung bei Ausdehnung der gebracht, welche mittelst eines aufgesetzten Manometers gemessen werden konnte. Es war ferner an dem Gefässe eine kleine Kammer angeschraubt, welche durch einen Hahn abgeschlossen oder mit dem Siedebehälter in Verbindung gesetzt werden konnte, das Gefäs eines empfindlichen Thermometers enthielt, und übrigens nach Außen mit der Atmosphäre in Verbindung stand, so dass beim Oeffnen des Hahns die im Siedebehälter verdichtete Luft, die Thermometerröhre umspülend, entweichen konnte. Um jeden Wärmeaustausch mit den Wänden der Kammer zu vermeiden, war diese innen mit einer sechsfachen Lack Tuch und innerhalb dieser noch mit einer Lage Goldpapier ausgekleidet. Die Versuche erstrecken sich auf Verdich tungen der Luft von nur 2 Zoll Quecksilberdruck bis drei Atmosphären Spannung. Je größer die Verächtung war, eine desto stärkere Temperaturerniedrigung zeigte das Thermometer der Ausflusskammer gegen ein im Siede gefäls selbst angebrachtes Thermometer an. Potter siell aus den beobachteten Temperaturdifferenzen den Schaudass sich dieselben wie die dritten Potenzen der Verdichtungsverhältnisse verhalten. Er konnte seine Versuche annähernd durch die Formel d = 0°,2077. ds ausdrücken. Es ist diess das von ihm so genannte vierte Gesets der Gase. - In einer Entwickelung, in welcher wir ihm nicht folgen wollen, berechnet Potter, dass das Verhältnis zwischen der spec. Wärme c der Luft bei constantem Druck und der spec. Wärme c' der Luft bei constantem Volum ausgedrückt sei durch :  $\frac{c}{c'} = 1 + \frac{\delta^1}{2359(1+\alpha^1)}$ , die herrschende Temperatur, α den bekannten Ausdehnungscoëfficienten der Luft und das Verhältnifeder Volume der Luft bei diesen zwei Messungsarten der spec. Warme bezeichnen. Clausius (1) hat als Fortsetzung seiner machanischen

Muchanische Clausius (1) hat als Fortsetzung seiner machanischen Inderenden Theorie des electrischen Stromes (2) eine Anwendung der seher Ströme.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 513; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 7858, 700; Instit. 1854, 145. — (2) Jahresber. f. 1852, 39.

mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Er-Mechanische scheinungen gegeben. Man kann wohl der Arbeit dieses moelectrischen Burime. durch die Klarheit und Sicherheit seiner mathematischen Betrachtungen ausgezeichneten Forschers den Vorzug vor der zu gleichem Zwecke unternommenen Bearbeitung Thoms on's (1) um so mehr einräumen, als Ersterer nur aus einsachen Voraussetzungen, ohne Zuhülfenahme empirischer ormeln, die Theorie abzuleiten gewusst hat. Clausius Scht von der Ansicht von Helmholtz (2) aus - wonach e electrische Differenz an der Berührungsstelle zweier eterogenen Körper bedingt ist durch die ungleiche Anchungskraft der Massetheilchen gegen die electrische lüssigkeit, welche Anziehung nur in unmessbar kleinen Intfernungen wirke, während die Wirkung der Electricität uf sich selber sich auch auf größere Entfernungen ertrecke i und zeigt, dass diese Hypothese, auch wenn nan eine Aenderung jener Anziehungskräfte mit der Tem-Eleratur annehme, nicht hinreiche, die Fortdauer einer thermoelectrischen Strömung überhaupt und deren von Peltier entdeckte, Kälte und Wärme erregende Wirkung an Löthstellen zu erklären. Er hält vielmehr noch die folgende weitere Annahme für nothwendig, dass die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der electrischen Differenz an der Berührungsstelle wirksam ist, indem die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Electricität von dem einen Stoff zum anderen zu treiben strebt und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten electrischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.

Rs ist wichtig; dass man durch diese Hypothese nicht genöthigt wird, inzunehmen, eine Temperaturdifferenz zwischen Kenachbarten Schichten desselben Stoffes habe auch eine electrische Differenz zur Folge, dass sich vielmehr nur

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 47. — (2) Ueber Erhaltung der Kraft, S. 47.

Mechanische aus der electrischen Differenz an der Berührungsstelle v
Theorie there schiedene Werthe der Potentialfunction in verschieden werdere einzelnen Stoffe ergeben, während sich im halb jedes einzelnen Stoffes der electrische Zustand so s zugleichen sucht, dass die Potentialfunction in allen sei Theilen denselben Werth hat. Diese Bedingungen anicht durch einen Gleichgewichtszustand, sondern nur du einen continuirlichen Strom zu erfüllen.

Zur Erklärung der Peltier'schen Beobachtung Wärme- und Kälteerregung durch den electrischen St an irgend einer Uebergangsschicht bedarf es der Na weisung einer in dieser Schicht von irgend einer Krak thanen positiven oder negativen Arbeit, oder, wie Clausi sich fortan lieber ausdrücken will, einer von der Kraft e weder gethanen oder erlittenen Arbeit. Die Hypothese Helmholtz, welche nach eingetretenem Gleichgewich zustand noch ein kleines Uebergewicht der electrisch Kraft zur Betreibung des thermoelectrischen Stromes nehmen müsse, gebe keine Rechenschaft von jener zv fachen Wirkungsart. Wenn aber die Kraft der Wä den Strom einleitet, so wird die vorher von ihr im Glei gewichtszustande erhaltene electrische Kraft etwas vergröß oder verkleinert und dadurch der Uebergang der Elec cität in dem einen oder anderen Sinne veranlasst. Zugle verrichtet oder erleidet die electrische Kraft eine gewi Arbeit, welche, da keine zweite Kraft wirkt, eine äquivale Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft, a unter den gegebenen Umständen Wärme- oder Kälte regung zur Folge haben muß. Clausius glaubt ( ganzen Vorgang am Besten mit der Vergrößerung o Verkleinerung des Volums vergleichen zu können, welch eine in ausdehnsamer Hülle eingeschlossene Gasmasse leidet, wenn die äussere zusammenhaltende Kraft ets vermindert oder vermehrt wird. Hierbei wird in dem ( auch eine äquivalente Menge Wärme vernichtet oder erzeu

Die Wärme - oder Kälteerregung durch den Strom, Mechanische Theorie therwelcher eine Folge der durch die Kraft der Wärme an moeisetrieiner andern Berührungsstelle erzeugten electrischen Differenz ist, sollte als Mass dieser letzteren anzusehen sein: allein während Wismuth und Antimon jene thermoelectrischen Wirkungen am Stärksten zeigen, geben die electroscopischen Versuche bei andern Metallen, z. B. bei Lupfer und Zink, weit größere electrische Differenzen. Clausius will nicht entscheiden, ob diese Erscheinung rauf beruhe, dass ausser der durch die Wärme verursachelectrischen Differenz noch eine andere unter Umstänen größere, durch die nach Helmholtz' Ansicht bechende Molecularanziehung hervorgebracht werde, oder ob auf der Mitwirkung einer dünnen Schichte eines Leiters er zweiten Art beruhe. Er will sich ausschließlich mit durch die Wärme erzeugten electrischen Differenz eschäftigen, welche die thermoelectrischen Ströme verrsacht.

Auch in der Uebergangsschichte wird die beim Durchpenge einer gegebenen Electricitätsmenge gethane Arbeit ch die Zunahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der freien Electricität aufeinander ausgedrückt; so dafs, wenn J die in der Zeiteinheit übergehende Electricitätsenerge, E die Differenz der Potentialfunction zu beiden Seiten der Uebergangsschichte bedeuten, die Arbeit W = E. J and die Wärmewirkung H = A . E . J ist (1), wobei A das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet. Wenn zwei Metalle zu einer Kette verbunden sind, und die an beiden Löthstellen in einerlei Sinn berechneten electrischen Differenzen mit E und E', der Leitungswiderstand der ganzen Kette mit L bezeichnet wird, so wird nach dem Ohm'schen Gesetz die Intensität J des Stromes durch  $J = -\frac{E + E'}{L}$ , dargestellt. Bei gleicher Temperatur der Löthstellen haben

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 41 u. 42.

chanische E und E gleichen Werth, aber entgegengesetzte Zeichen und ergänzen sich folglich zu Null. Es ergeben sich farm folgende Arbeitsgrößen des Stromes:

in der ersten Uebergangsschicht 
$$=$$
 E  $\cdot \frac{E+E'}{\cdot L}$  in der zweiten Uebergangsschicht  $-$  E'  $\cdot \frac{E+E'}{L}$  in den beiden homogening Leitern  $\cdot \frac{(E+E')^2}{L}$ ,

welche, mit dem Wärmeäquivalent A der Arbeitseinhei multiplicirt, die in den entsprechenden Räumen erzeugtel Wärmemengen darstellen.

Der Ausdruck für die Strömintensität giebt durch sein Minuszeichen zu erkennen, dass der Strom immer diejenig Richtung annimmt, in welcher die Summe der beiden elec trischen Differenzen negativ, und welche also den in de Uebergangsschichten wirksamen electrischen Kräften ent gegengesetzt ist. Bei dieser scheiner unnatürlichen Be wegung der Electricität, welche durch die Wärme bewirk wird, erleiden die electrischen Kräfte eine Afbeit, denn di Summe der beiden ersten der obigen Arbeitsgrößen nothwendig negativ. Der dritte Ausdruck ist dag nothwendig positiv, was ebenso in der Natur der Sau liegt, da in den homogenen Leitern die Electricität nur de Leitungswiderstand zu überwinden hat. Die Summe alle drei Ausdrücke ist Null, wie es sein muss, wenn ach de Annahme die ganze Wirksamkeit auf die Kette selbst be schränkt bleibt und nur in einer mit der geänderten An ordnung der Electricität nothwendig verbundenen Ueber windung von Widerständen besteht. Der Fall ist zu ver gleichen einer Maschine, deren ganze Betriebskraft sic durch Ueberwindung von Reibungshindernissen innerhal der Maschine selbst verzehrt.

Nachdem Clausius gezeigt hat, dass der Carnot sche Grundsatz — wonach in allen Fällen, wo irgend ein Kraft durch die Wärme eine Arbeit erleidet und der Vorgang so geleitet ist, dass der Körper, welcher die Wirkun

vermittelt, sich am Schlusse der Operation wieder in dem-Mechanischer Erherts ist. Selben Zustande befindet, wie zu Anfang, außer der Versieder Ströme. Inderung der Quantität der tiberhaupt vorhandenen Wärme, auch ein Uebergang von Wärme von einem warmen zu einem Leiten Körper stattfindet — auch bei dem Vorgang in der thermoelectrischen Kette sich bewährt: macht er von der Gleichung (1), welche dieses Gesetz ausdrückte nämlich

erlittene Arbeit dt

übergegangene Wärme C

Schrauch, um zu bestimmen, welche Function der Tem-

Perstar die an den Berührungsstellen entstehende electribe Differenz sei. C ist' die sogenannte Carnot'sche unction und, so weit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'he Gesetz gelten, ist C = A(a + t), wo t die vom Geerpunkt nach Centigraden gezählte Temperatur und Tahe = 273° ist. Die erlittene Arbeit  $\frac{(E + E')^2}{r}$  erhält, da  $\mathbf{E}' = -\left(\mathbf{E} + \frac{d\mathbf{E}}{dt}\right)^2 dt, \text{ den Ausdruck} : \frac{1}{L} \left(\frac{d\mathbf{E}}{dt}\right)^2 dt^2, \text{ die}$ ibergegangene Wärme den Ausdruck:  $\frac{A}{L} \to \frac{dE}{dt} dt$ , und deit erhält man aus der Carnot'schen Gleichung: dE  $=\frac{dt}{a+t}$ , also durch Integration:  $E=\varepsilon(a+t)$ , worin  $\varepsilon$ eine voll der Natur der beiden sich berührenden Stoffe abhängige Constante ist. Danach ändern sich alle bei verschiedenen Combinationen vorkommenden electrischen Differenzen nach der nämlichen Temperaturfunction, und zwar der von - 273° an gezählten Temperatur proportional. Clausius leitet aus der zuletzt gefundenen Gleichung noch folgende einzelne Schlüsse ab, welche ihm zur Vergleichung mit der Erfahrung geeignet erscheinen: 1) Die electrischen Differenzen nehmen bei wachsender Temperatur

nicht ab, sondern zu. 2) Die Aenderungen jeder electri-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 44.

Mechanische schen Differenz sind den entsprechenden Temperaturändemoelectri-cher Ströme, rungen proportional. 3) Diejenigen electrischen Differenzen deren Zunahme mit der Temperatur am Größten ist, müssen auch ihren ganzen Werthen nach die größten sein weil  $E_1: E_2 = \varepsilon_1(a+t): \varepsilon_2(a+t) = \frac{dE_1}{dt}: \frac{dE_2}{dt}$ .

Bei gewissen Combinationen treten in hohen Temperaturen abnorme Erscheinungen auf. So tritt z. B. bei einer aus Kupfer und Eisen gebildeten Thermokette bei allmälig fortschreitender Erwärmung der einen Berührungsstelle, anstatt beständiger Zunahme des Stroms, von einer gewissen Temperatur an eine Abnahme und bei der Glühhitze sogar eine Umkehrung des Stromes ein. The son (1) hat hieraus geschlossen, dass ein electrischer Strem verschiedene thermische Wirkungen hervorbringt, je nachdem er von warm zu kalt oder von kalt zu warm in demselben Metalle geht. Im Sinne der Olausius'schen Theorie folgt daraus, dass die Potentialfunction dann in demselben Metall nicht überall gleich ist, sondern dass auch zwischen den verschiedenen Theilen desselben Metalls electrische Differenzen bestehen. Diese Annahme ist zwar, wie wir gesehen haben, der letzteren Theorie fremd und Clausius ist auch nicht der Meinung, zuzugeben, dass jede Temperaturverschiedenheit schon als solche nothwendig von einer electrischen Differenz begleitet sein müsse, sondern glaubt vielmehr, dass diese als secundare Wirkung nur dann eintrete, wenn durch die Temperaturänderung des einen Theils eine Aenderung seines Molecularzustandes veranlasst ist. Die thermoelectrischen Eigenschaften des gehärteten und angelassenen Stahls, sowie die Beobachtungen über thermoelectrische Wirkungen in einem einzigen Metall von Seebeck (2) und Magnus (3) führt Clausius zur Stütze seiner Ansicht an, bemerkt übrigens zum Schlusse, dass seine Theorie

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] III, 529. — (2) Pogg. Ann. VI, §. 47. — (3) Pogg. Ann. LXXXIII, 469; Jahresber. f. 1851, 281.

1

werst nur die als Regel auftretenden thermoelectrischen Erscheinungen erklären solle und bezüglich der Ausnahmsfille es vorerst hinreiche, gezeigt zu haben, dass diese nicht im Widerspruche mit der gedachten Theorie stehen.

J. H. Alexander (1) hat eine, nach älteren Versuchen Ausdehnung. F. E. Hassler's berechnete Tabelle über das spec. Gew. des Wassers bei 40 bis 85° F. mitgetheilt.

Groshans (2) hat seine Untersuchungen über Ausdehnung, Siedepunkte und spec. Volume fortgesetzt (3). Die diesem Bericht vorgezeichneten Grenzen erlauben uns nicht, seine Betrachtungen, welche sich in abgekürzter Weise nur schwierig wiedergeben lassen dürften, hier vollständiger mitzutheilen; in einem späteren Bericht denken wir auf diese Untersuchungen, die Groshans wohl noch weiter führen wird, zurück zu kommen. Wir begnügen uns für jetzt, einige der Ausgangspunkte und der Resultate, zu denen Groshans gelangt, kurz anzugeben. In der bekannten Formel für die Ausdehnung von Flüssigkeiten  $v = 1 + at + bt^{2} + ct^{3} \cdot \dots \cdot glaubt \text{ er } b = a^{2}$ c = a<sup>3</sup> u. s. f. setzen zu können, und kommt so zu dem einfachen Ausdruck  $v = \frac{1}{1-at}$ . Entsprechende Temperaturen (solche von gleicher Dampfelasticität) stehen nach ihm bei zwei Flüssigkeiten stets in demselben Verhältnis, wenn man sie von — 273° ab zählt; sind für zwei Flüssigneiten T' und T" solche entsprechende Temperaturen, E und e die Siedepunkte, so gilt der Ausdruck  $\frac{m+E}{m+e} = \frac{m+T'}{m+T''}$ , wo m = 273. Er unterscheidet die verschiedenen Körper als zu verschiedenen Ausdehnungssystemen gehörig, indem er namentlich Körper von gleicher Ausdehnung und solche von analoger Zusammensetzung als zu Einem Ausdehnungs-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 170; Pogg. Ann. XC, 628; Pharm. Centr. 1854, 64. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 596; ferner Pogg. Ann. LXXXVIII, 291. — (3) Vgl. über die früheren Jahresber. f. 1849, 39; f. 1850, 56; f. 1851, 22.

systeme gehörig betrachtet; nach ihm sind zwischen den Spannkräften P und P entsprechenden Temperat die Ausdehnungen gleich bei allen Körpern desselben stems. Er theilt Versuche mit, die Siedepunkte einz Substanzen theoretisch zu bestimmen, ferner dan flus zu beurtheilen, welchen die Vergleichung dans Volume einzelner Substanzen bei derselben Temper statt bei ihren Siedepunkten, ausübt; er versucht, E hungen zwischen den spec. Volumen, den Siedepun und den Ausdehnungscoöfficienten nachzuweisen.

Thermometrie. Waterstone (1) bespricht in einer uns nur aus weise bekannt gewordenen Abhandlung die Differs zwischen den Angaben des Luft- und denen des Que berthermometers zwischen 0 und 100°. Nach ihm dien Umwandlung der Grade ta des Luftthermometers in G ta des Quecksilberthermometers die Formel

$$t_m = \frac{B t_n}{A - t_n} - \frac{t_n^2}{C_n^2} - \frac{t_n}{D};$$

zur Umwandlung von tm in ta die, indess nur approxims Formel

$$t_a = \frac{t_m}{\frac{B}{A - t_m} - \frac{t_m^3}{C_s^3} - D_i}$$

wo A, B, C, D Constanten, deren Werthe:  $\log B = 8,7145728$ ;  $A = 4539^{\circ},617$ ;  $\log C^{\circ} = 6,43308$ ;  $\log D = 0,73999$ ;  $\log C = 10,1099$ ;  $\log C =$ 

Welsh (2) machte Mittheilungen über die Anfertivon Normalthermometern. Wir heben daraus hervor, Welsh über die Veränderung des Nullpunkts an Thermometern beobachtete. Er fand an vielen The metern, dass außer der bekannten langsamen Erhöl des Nullpunkts noch andere Verrückungen desselben treten können, dass namentlich nach kurzem (2 bis 3 nuten langem) Eintauchen eines Thermometers in siede Wasser und nachherigem raschem Abkühlen der Nullp

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 63; Instit. 1853, 144. - (2) Instit. 1853,

etwa 0°,1 erniedrigt ist und erst nach 2 bis 3 Wochen sich wieder an der früheren Stelle zeigt, dass hingegen nach etwa 60 ständigem Erhitzen des Thermometers in siedendem wasser und langsamem Erkalten der Nullpunkt um etwa 2 dauernd erhöht ist.

R. Adie (1) hat Vorschläge zu Verbesserungen an Sa kes' selbstregistrirendem Thermometer gemacht.

Balancari (2) stellt als eine neue Behauptung den speedleche hin, dass die specifische Wärme eines Atoms einer erbindung durch die Summe der specifischen Wärmen der in die Verbindung eingehenden elementaren Atome sgedrückt sei. — Ch. Garnier (3) hebt als eine Fol-E rung aus seinen früher (4) besprochenen Untersuchungen er die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und Zusammensetzung hervor, dass hiernach das Atomewicht des Wasserstoffs, des Chlors u. a. in der That halb so groß anzunehmen sei, als das Aequivalentewicht dieser Körper, weil nur bei Zugrundelegung dieser leineren Atomgewichte für diese Elemente sich das mitt-Tere Atomgewicht ihrer Verbindungen so ergiebt, dass das Product desselben mit der spec. Wärme eine nahezu contante Zahl wird.

Regnault (5) fand die spec. Wärme des amorphen Phosphors zwischen 15 und 98° in zwei Versuchen = 0,1705 und 0.1691, also kleiner als die der gewöhnlichen Modificason des Phosphors.

J. A. Favre und Silbermann (6) haben die spec. Wärme und die Atente Dampfwärme verschiedener Körper, mamentlich von Flüssigkeiten, untersucht. Sie bedienten sich

<sup>(1)</sup> Edinb. Phil. J. LIV, 84. — (2) Arch. ph. nat. XXII, 81; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. I, 222 f.; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 86; f. 1852, 52. — (3) Compt. rend. XXXVII, 130; Instit. 1853, 260; Pharm. Centr. 1853, 670. — (4) Jahresber. f. 1852, 52. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 129; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 186; Pogg. Ann. LXXXIX, 495. - (6) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 461; im Auss. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 168; Chem. Soc. Qu. J. VI, 250.

Specifische Wärme.

zu beiden Bestimmungen ihres Quecksilbercalorimeters (T). Zur Bestimmung der spec. Wärme wurden die Flüssigkeiten in einer Pipette zum Sieden erhitzt und in die Kammer Calorimeters eingeführt, wo sie sich auf eine von der der Umgebung nur wenig abweichende Temperatur abkühlten: die unten für die spec. Wärme angegebenen Zahlen gelten also für das Temperaturintervall zwischen dem Siedepunkt jeder Substanz und der mittleren Temperatur. Zur Bestimmung der latenten Dampfwärme ließen Fafte und St bermann die Dämpfe der in der Pipette siedenden Flüssigkeit durch eine lang ausgezogene Spitze in den Hintergrund der Kammer des Calorimeters strömen, wo sie sich Verdichteten; die Temperaturerhöhung des umgebenden Quecksilbers wurde bestimmt und für den auf Rechnungsder ihrem Siedepunkt bis zur Endtemperatur sich abkühlenden condensirten Flüssigkes kommenden Theil der Erwärmung eine Correction angebracht, die sich aus der bekannt spec. Wärme der Flüssigkeit leicht ableiten liefs. Zur Prüfung dieses Verfahrens bestimmten sie die latente Dampfwärme des Wassers und anden dafür 535,77 Wärmeeinheiten, während Regnault mittelst genauerer Methoden 536,66 gefunden hatte (mit überhitztem Wasserdampf erhielten Favre und Silbermann 541,77, mit solchem, der von flüssigem Wasser nicht ganz frei war, 532,59 Ein-Aus ihren anderen Versuchen geben wir hier das Mittel der Resultate:

											THEORETTEE
							4			Spec. Wärme	Dampfwärme
Kohlenwasserst											59,91
Kohlenwasserst	off C <sub>n</sub> H	n aus	Ar.	nylalk	ohol	(Siedep.	240	bis :	260°)	<b>7,4968</b> 0	59,71
Holzgeist .	•			•		•		•		0,6713	263,86
Alkohol .	•								. *	0,6438	208,92
Amylalkohol										0,5873	121,87
Aethal .										0,5059*)	58,48
Aether .										0,50342	91,11
Essigs. Aethylo	oxyd									0,48344	105,80
Butters. Methy										0,49176	<b>.</b> .87,38
Terpentinöl	•									0,46727	68,73
*) im fillssigen	Zustand.	Für	die	latente	Schu	elzwärme	bere	chnen	Favr	e und Silbers	naun 29.81.

<sup>(1)</sup> Vgl. diesen Jahresber. S. 11.

Für Jod fanden Favre und Silbermann die latente specifische Dampfwärme 23,95, die latente Schmelzwärme 11,71, die Pec. Warme des flüssigen Jods = 0,10822. atene Dampfwärme der schwefligen Säure fanden sie 94\_56.

Regnault (1) hat Resultate aus einer seit längerer Zeit von ihm fortgeführten Untersuchung tiber die spec. irme von Gasen und Dämpfen mitgetheilt. Er legt zuet dar, wie zinzelne mit dieser Eigenschaft in Zusammenng stehende Thatsachen mit den bisher angenommenen Sisten in Widerspruch stehen (vgl. S. 43). Er giebt dann, ohne Jedoch die angewendeten Methoden näher zu beschreiben, ine Resultate über die spec. Wärme verschiedener elastischsiger Substanzen bei constantem Druck, wo er zu vielen, e bisher gen Andenmen berichtigenden Ergebnissen gekomist. So fand er — der von Detaroche und Bérard uf Gay-Lussac's Versuche gestützten Folgerung ent-Regen - dass die spec. Wärme eines Gases sich nicht rheblich mit der Temperatur Indert; die der Luft (2) fand r, auf die des Wassers als Einheit bezogen, = 0,2377  $\sim$ wischen  $-30^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$ , =0.2379 zwischen 10 und 100°, 0,2376 zwischen 100 und 225°. Einer andern Be-Lauptung Delaroche und Bérard's entgegen fand er, dass die spec. Wärme desselben Gewichtes Gas, wenn auch die Dichtigkeit des letzteren sich ändert, constant zu sein scheint. - Für folgende Gase und Dämpfe ermittelte er die spec. Wärme bei constantem Druck, A bezogen auf gleiche Gewichte, B bezogen auf gleiche Volume :

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 676; Ann. min. [5] IV, 37; Instit. 1852, 129. 139; Arch. ph. nat XXIII, 65; Phil. Mag. [4] V, 473; Pogg. Ann. LXXXIX, 335; Dingl. pol. J. CXXVIII, 285; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 184; Pharm. Centr. 1853, 321. - (2) Joule (Phil. Mag. [4] VI, 148) erinnert, dass er selbst vorher (Phil. Trans. f. 1852, I, 74) die specifische Wärme der Luft unter constantem Druck in drei Versuchsreihen = 0,28008, 0,22674 und 0,2325, im Mittel 0,23 gefunden hatte.

Specifische Wärme.

	<b>A</b> .	B.		A.	<b>B</b> . '
Sauerstoff	0,2182	0,2412	Chlor	0,1214	0,2962
Stickstoff	0,2440	0,2870	Brop	0 <b>.05<b>516</b></b>	· 0,29 <b>92</b>
Wasserstoff	8,4046	0,2856		·	•

Die spec. Wärmen der drei ersten Gase, bezog auf gleiche Volume, sind nahezu gleich groß; andere ber auch unter sich nahe übereinstimmende Zahlen ergeben Chlor und Brom.

	<b>A</b> .	<b>B</b> .	[	<b>A</b> .	B.
Stickoxydul	0,2238	0,3413	Chloräthyl	0,2787	0,6117
Stickoxyd	0,2315	0,2406	Bromäthyl	0,1816	6777
Kohlenoxyd	0,2479	0,2399	Schwefeläthyl	4005	71,2568
Kohlensäure 🦚	0,2164	0 <b>,38</b> 08	Cyanäthy	0,4255	0,8298
Schwefelkohlen#off	0,1375	0,4146	Officeroform	0,1568	0,8810
Schweflige Säure .	0,1553	0,3489	Chiorelayl	0,2293	
Chlorwasserstoff .	0,1845	0,2302	Esses. Aethylogical	0,4008	
Schwefelwasserstoff	0,2423	0,2886	Aceton	0,4125	
Ammoniak	0,5000		<b>Den</b> zol	0,3754	-,
Sumpfgas	0,5929	0,3277	Terpentinöl	0,5061	2 <b>,8776</b>
Elayl (ölbild. Gas)	0,36 <b>94</b>	0,3572	3fach-Chlorphospho	r 0 <b>,1846</b>	<b>a</b> 0,6 <b>586</b>
Wasser	0,4750	0,2950	Chlorarsen	0,1122	0,7
Alkohol	0,4513	0,7171	Chlorsilicium	0,1329	0,7
Aether	0,4810	1,2296	Zinnchlorid	0,0939	0,863
	•		Titanchlorid	0,1263	0,8 <b>634</b>

Latente Bchmelzwärme. Gefrieren. Ångström (1) erinnert an eine ältere Untersuchung Gadolin's (2) über die latente Schmelzwärme des Wassers und die spec. Wärme des Eises, wo im Mittel sahlreicher, nach der Mengungsmethode mit Schneb und Wasser angestellter Versuche die erstere = 81,19, die letztere = 0,5241 gefunden wurde.

Schrötter (3) hat Versuche angestellt über das Gefrieren des Wassers im luftverdünnten Raume und die durch das Verdunsten des Eises erzeugte Kälte. Er fand, daß die Verdünnung der Luft nicht so weit, als man bisher annahm, getrieben zu werden braucht, damit Gefrieren eintrete; bei Anwendung von 13 bis 15 Grm. Wasser, das sich in einem Uhrglas über Schwefelsäure im Luftpumpen-Recipienten befand und anfänglich 17° warm war, trat bei

Pegg. Ann. XC, 509. — (2) Nova Acta Soc. Upsal. V. —
 Wien. Acad. Ber. X, 527, im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 188; Pharm. Centr. 1853, 625.

einer Verdünnung der Luft bis zu 18mm Barometerstand das Gefrieren in Zeit von etwa einer halben Stunde ein; bei warme. stärkerer Verdünnung erfolgte das Gefrieren rascher. Die Temperatur des Wassers sank vor dem Gefrieren hier stets mehrere, bis zu 12 Grade unter 0°, stieg im Moment des Gefrierens auf 0°, und dann sank die Temperatur des Eises wieder durch die Verdunstung des letzteren. Versuche. wo ein mit Eis (in Form eines vorher mit Wasser getränkt gewesenen Schwammes oder besser eines massiven Eiscylinders, in welchen man das Thermometer hatte einfrieren lassen) umgebenes Thermometer sich über Schwefelsäure in Luft befand, die auf 2 bis 3mm Barometerstand verdünnt wurde, ergaben eine Temperaturerniedrigung bis zu - 35°, wenn die Lufttemperatur = 17°, bis zu - 42°, wenn der Recipient mit Schnee umgeben war; doch trat die stärkste Temperaturerniedrigung erst nach einer Reihe von Stunden ein, erhielt sich dann aber längere Zeit. Rascher erfolgte die Erkaltung bei Anwendung wasserfreier Phosphorsäure ala absorbirenden Mittels, an der Stelle der Schwefelsäure.

Zu den früher mitgetheilten Formeln (1), welche Wa- Dichte und terstone für die Dichte und Spannung verschiedener gesät- gesät- Dimpfe. tigter Dämpfe abgeleitet hat, haben wir aus einer ausführlicheren Publication (2) die bezüglichen Constanten nachzutragen:

Dampf	Beobachter	g	b
Quecksilber	Avogadro	22,606	20,00
Wasser	Franz, Acad. u. Southern	19,492	10,830
Alkohol, Spec. Gew. 0.818	Ure	19,287	9,800
Ochwefelkohlenstoff	Marx	16,254	12,76
Schwefeläther	Dalton	16,860	10,990
Ochwellige Sänre	Faraday	14,667	11,194
Cyan		13,846	11,542
Domoniak	,	13,317	11,050
- Denweggeretoff		12,929	10,264
Chwefelwesserstoff		12,957	9,878
D howeveretoff		12,060	9,413
Ohleneäure	,	11,997	8,857
Determe	,,	8,936	11,604
Oelbildendes Gas	۱ <del>"</del>	10,352	10,152

<sup>(1)</sup> Jahresber. f 1851, 44. - (2) Phil. Trans. 1852, Part. I; Pogg. 📤 nn. Ergänzungsb. IV, 176.

Jahrestericht f. 1852.

Dichte und Spannung gesättigter Dämpfe. W. Siemens (1) hat Versuche über die zur Dampferzeugung erforderliche Wärmemenge angestellt, und im Ganzen die Resultate Regnault's (2), wonach weder das Watt'sche noch das Southern'sche Gesetz richtig ist, bestätigt. Versuche über die Ausdehnung überhitzter Dämpfe durch die Wärme ergaben, dass das Expansionsverhältnis verschiedener Gase und Dämpfe gleich ist, nicht bei derselben absoluten Temperatur, sondern an Punkten, die vom Erzeugungspunkt gleichweit entsernt sind. Insbesondere fand Siemens die Ausdehnung des überhitzten Wasserdamps:

```
von 100° bis 110° fünfmal stärker als die Ausdehnung der Luft

n 100° s 115° viermal n n n n n n

n 100° n 127° dreimal n n n n n n

n 100° n 188° zweimal n n n n n n
```

Bezüglich der weiteren Angaben von Zahlenresultaten und der Beschreibung der Apparate verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Verdampfung von Wasser.

Marcet (2) wurde durch de la Rive's Ansicht, wonach die längst wieder verschwundenen Gletscher der sogenannten Eiszeit durch Verdampfung der Feuchtigkeit aus dem über das Meer emporgestiegenen Erdreich und die mit dieser Verdampfung nothwendig verbundene Abkühlung erzeugt worden sein sollten, zu einigen Beobachtungen über Verdampfung von Flüssigkeiten und die sie begleitende Temperaturerniedrigung veranlasst. — Der Lust offen ausgesetzte Flüssigkeiten sind stets etwas kühler als die Lust, um so mehr, je höher die Temperatur der Lust an sich ist. Er fand:

Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist von der Beschaffenheit des Gefäßes abhängig. Wasser und Alkohol

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXVII, 81. — (2) Compt. rend. XXXVI, 889; Instit. 1853, 67; Arch. ph. nat. XXII, 305; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 345; Dingl. pol. J. CXXVIII, 51; Phil. Mag. [4] VI, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 187.

verdampfen in glasirtem Porcellan schneller, als in ähnlichen verdampfung von Waager. Gefissen von Glas oder Metall. So zeigte es sich, wenn die Beobachtungen unter Umständen angestellt wurden, bei welchen Strahlung und Leitung keinen Einfluss äußern konnten. Je rascher die Verdampfung, desto bedeutender ist die Temperaturerniedrigung. Sind alle übrigen Umstände gleich, so scheint die Geschwindigkeit der Verdampfung innerhalb gewisser Grenzen mit der Masse der Flüssigkeit oder mit der Tiefe der flüssigen Schichte zuzunehmen. - Wasser von gleichem Kochsalzgehalt mit dem Meerwasser verdampft langsamer und kühlt sich weniger ab. als reines Wasser. - Stehen Wasser oder Alkohol in einer wenige Millimeter dicken Schichte über mit diesen Flüssigkeiten angefeuchtetem Sande, so verdampfen sie rascher. als die reinen Flüssigkeiten bei gleicher Oberfläche, und sind in Folge dessen immer auch einige Zehntel Grade kühler Auch Sägespähne wirken ähnlich, wenn auch in geringerem

Drian (1) hat Vorschläge zur Abänderung des Reg-Hygrometer. nault'schen Condensationshygrometers gemacht, welche Instrument einfacher und zum Gebrauche auf Reisen bequemer machen sollen.

Dampf-

Phillips (2) hat eine Anleitung gegeben, alle auf Berechnung die Bewegung, Spannung und Expansion des Dampfes in Dampfmaschinen bezüglichen Fragen für jede beliebige Expansionseinrichtung, wie sie durch Stephenson's Apparat an den Locomotiven nach dem Belieben des Führers hergestellt werden kann, ohne Hülfe graphischer Methoden allein durch Rechnung zu beantworten.

Ångström (3) hat auszumitteln gesucht, wie der Wärmelei-Temperaturunterschied, welchen Despretz bei dem Uebergang der Wärme von einem Metall zum andern wahr-

<sup>(1)</sup> Arch. phys. nat. XXIII, 284. — (2) Compt. rend. XXXVI, 321; Instit. 1853, 65. - (8) Pogg. Ann. LXXXVIII, 165, aus den Förhandl. vid de Skandinav. Naturforak. tredje möte vom Verf. mitgetheilt.

Wärmeleitung. genommen, von der Natur der Metalle abhängig sei. I bediente sich dreier Stäbe von Kupfer, Blei und Zinn, jed 30 Centimeter lang, von 2,5 Quadratcentimeter Querschniund mit sechs gleichabständigen Löchern versehen, welch mit Oel gefüllt wurden. Je zwei dieser Stäbe wurden men den Endflächen aneinander geschraubt, der eine erhitzt und die Temperaturen an den Thermometern abgelesen, welch in die den Endflächen zunächst liegenden Löcher gesen waren. Es ergaben sich folgende Quotienten dieser Ter peraturen:

```
aus Kupfer in Blei = 1,259 aus Zinn in Kupfer 1,381

" n in Zinn = 1,265 " Blei in Kupfer 1,493

" Zinn in Blei = 1,369 " Blei in Zinn 1,559

woraus hervorgeht, dass immer ein größerer Temperatu
unterschied eintritt, wenn die Wärme vom schlechter-
zum besseren Leiter übergeht, als umgekehrt.
```

Ångs tröm bemerkt weiter, die gewöhnliche Annahm dass die Wärme in einem Metallstabe von hinreichend Länge in geometrischer Reihe abnehme, sei für die bes leitenden Metalle nur annähernd richtig. Die besonde hervorstechenden Ausnahmen, wie bei Marmor, Blei u. s. aus dem mangelhasten Leitungsvermögen zu erklären, s unstatthast, da jenes Gesetz sich bei dem noch viel schlecht leitenden Holze längs der Faser bewähre. Er ist vielmel der Ansicht, dass man verschiedene Wärmearten annehmemisse, deren Intensität mit verschiedener Schnelligkeit a nehme.

Despretz' Versuche über die Fortpflanzung der Wärn in Marmor lassen sich vollkommen scharf durch zwei ge metrische Reihen mit den Coëfficienten 14,785 und 1,1 darstellen. Marmor sei daher, in Bezug auf die thermom trische Wärme als ein farbiger, Gold, Silber und Kupf seien als farblose Körper zu betrachten. — Auch d verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit erhitzter Körpe welche man beobachtet, je nachdem die Wärme frei od durch eine Glasscheibe auf ein in der Nähe befindlich Thermometer übergeht, scheint Ångström nur durch d

Annahme verschiedener Wärmearten erklärbar, welche bei der Abkühlung mit ungleicher Geschwindigkeit abnehmen.

Wärme. eitung.

Endlich führt Ångström noch einige von ihm und von Svanberg angestellte Versuche an, welche beweisen, dass die in schiefer Richtung von einer heisen Fläche ausstrahlende Wärme durch Brechung polarisirt ist, eine Thatsache, welche seitdem auch von Provostaye und Desains(1) qualitativ und quantitativ constatirt worden ist.

Gore (2) hat Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Wärme bei der Leitung in starren Substanzen leichter vom besseren Wärmeleiter zum schlechteren, oder umgekehrt, und bei Anwendung derselben Substanz in verschiedener Form leichter vom dickeren zum dünneren Stabe oder umgekehrt, übergehe. Er bildete Verbindungen aus Metallstäbchen in Form eines V. so dass m Scheitelpunkt sich verschiedene Metalle berührten, und jeder Schenkel aus zwei aneinander gelötheten Stücken derselben Metalle bestand. Am Scheitelpunkt liefs er als Wärmequelle eine Spiritusflamme unmittelbar, und vor Lustströmen möglichst gehütet, einwirken. An den Enden der Schenkel waren kleine Quantitäten Cocosnusstalg angebracht, deren ungleiches Abschmelzen die verschiedene Geschwindigkeit der Wärme deutlich anzeigte. Die Stücke würten in der Dicke von 1/12 bis 1/6 Zoll, in der Länge von 3 bis 6 Zoll. Gore ordnet die von ihm untersuchten Metalle bezüglich der Wärmeleitungsfähigkeit : Kupfer, Messing, Eisen, Zink, Blei, Neusilber; bezüglich der Leitfibigkeit für Electricität: Kupfer, Zink, Messing, Eisen, Blei, Neusilber. Er fand, dass die Wärme stets leichter von einem in der letzten Reihe vorhergehenden Metalle zu einem folgenden überging, als umgekehrt. Adoptirt man die erste Reihe, so macht das Zink eine Ausnahme. Doch bedarf dessen Stellung selbst in der ersten Reihe vielleicht

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 63. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 882; Arch. ph. nat. XXIV, 878; Instit. 1854, 20.

Wärmeleitung. einer neuen Bestätigung, was man um so mehr vern darf, als Wiedemann und Franz (1) bei einer gr Zahl untersuchter Metalle ganz gleiche Reihenfolge l lich der Leitfähigkeit für Wärme und für Electricit funden haben. Gore fand ferner, dass die Wärme r vom dickeren Stab zum dünneren überströmte, als gekehrt.

Wärmeleitung in Metallen.

G. Wiedemann und R. Franz (2) haben das W leitungsvermögen der Metalle untersucht, indem sie zu bestrebt waren, die Unvollkommenheiten, welche fri Versuchen von Despretz und Langberg (3) anhafteten, zu beseitigen. Die genannten Forscher darauf bedacht, alle zu prüfenden Metallstangen da mit möglichst gleicher Oberfläche zu versehen, dass si selben galvanisch versilberten und auf einen gleichen der Politur brachten. Diejenigen Metalle, welche unmittelbar versilbert werden konnten, erhielten ers dünne Lage von Kupfer und auf dieser die Versilbe Nur die Stangen aus Platin, aus Rose'schem Metal aus Wismuth hatten keinen Silberüberzug erhalten; entsprang hieraus wohl keine bedeutende Differenz Wärmeabgabe an die Umgebung, namentlich im lufter Raume, wo der größte Theil derselben ohnehin auf nung der unmittelbaren Berührung zu setzen ist.

Die zu untersuchenden Stangen wurden in der eines horizontal liegenden, luftdicht schließenden cylinders angebracht; die Enden derselben reichten eine Stopfbüchse außerhalb des Glascylinders. Sie w mit einer doppelten Hülle von Metallblech umgeben, Zwischenraum beständig von den Dämpfen siedenden sers durchströmt wurde, und die Stangen nahmen auf

<sup>(1)</sup> Vgl. diesen Bericht S. 92. — (2) Pogg. Ann. LXXXII Phil. Mag. [4] VII, 33 (1854); im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXX 191; Pharm. Centr. 1858, 634; Ann. ch. phys. [3] XLI, 107. — (3 Ann. LXVI, 1.

Ž.

È ,

HG.

-

Weise in höchstens einer halben Stunde eine constante warm Temperatur an. Der Glascylinder konnte ausgepumpt wer- Metallen. den und indem die Temperaturen der constant erwärmten Stangen im lufterfüllten und im luftverdünnten Raume untersucht wurden, konnte der aus der Mittheilung der Wärme an die umgebende Luft entspringende Fehler beseitigt werden. Die Strahlung der Stangen wurde außer durch ihre gleichmässig beschaffenen Oberslächen noch dadurch auf einem gleichen Werthe erhalten, dass der Glascylinder in ein Wasserbad, gebildet aus einer großen Zinkrame, gelegt und dort auf der constanten Temperatur von 120 erhalten wurde.

D. W. B. B. B. B. Eine Glasröhre, welche durch eine Stopf büchse in den Glascylinder reichte, trug an ihrem Ende ein Thermoelement hobelförmig angesetzt, so dass letzteres durch Drehen der Glasröhre um ihre eigene Axe und durch Vorschieben in der Stopfbüchse an verschiedene Punkte des Metallstabs gedrückt wurde. Im Innern der Glasröhre gingen die iden mit Schellack überzogenen Leitungsdrähte zum Galnometer. Das Thermoelement hatte möglichst kleine Diensionen, es kam mit den Stangen nur in einer äußerst Leinen Fläche in Berührung und wurde jedesmal so stark edrückt, dass durch stärkeren Druck kein größerer usschlag des Galvanometers hervorgebracht werden konnte. a das Maximum des Ausschlags jedesmal schon bei einer renige Secunden dauernden Berührung eintrat, so konnte während dieser Zeit weder die Wärmevertheilung der Stangen eine wesentliche Aenderung erleiden, noch konnten sich aus der innern Structur der Wismuth- und Antimonstäbe hervorgehende und die Richtigkeit der Resultate störende Thermoströme bilden.

Bei Stangen von sehr geringer Leitfähigkeit! hätte man innerhalb des Glascylinders keine deutliche Temperaturabnahme mehr beobachten können. Um den Zufluss der Wärme zu erleichtern, wurde ein Kupferstab der unmittelbaren Erwärmung ausgesetzt, welcher in den Glascylinder

Wärmeleitung in Metallen. nicht ganz bis zu der Stelle, wo sonst die Ablesungen b gannen, hineinreichte und in einer an seinem Ende ausg bohrten cylindrischen Höhlung die schlechtleitenden Stangaufnahm.

Das Galvanometer bestand aus einem kleinen magn tisirten Stahlspiegel, welcher sich in die Ebene der er magnetischen Resultante einstellte und aus zwei beiderse des Spiegels angebrachten Drahtrollen, deren Axen sen recht zum magnetischen Meridian gerichtet waren. De Ablesungen geschahen mit Scale und Fernrohr nach der Gaussichen Methode; und die Drahtrollen waren imm so weit von den Spiegelmagneten entsernt, dass die Able kung nie mehr wie 2° bis 3° betrug, also der Strominte sität strenge proportional gesetzt werden konnte.

Die Stromintensität selbst ist aber nach Regnaul neueren Untersuchungen nicht dem Temperaturüberscht der Löthstelle proportional, und um ihre Ablesungen an d Scale mit Sicherheit in Temperaturen des Quecksilberthe mometers übersetzen zu können, nahmen Wiedemaı und Franz eine directe Vergleichung vor. Sie wendet einen Stahlstab an, welcher in den oben erwähnten, z Aufnahme der schlechtleitenden Stangen bestimmten Kupfe stab eingepasst und wie dieser am Ende ausgebohrt w In die Bohrung, welche übrigens mit Quecksilber ausgefü war, wurde das Gefäss eines empfindlichen Quecksilberthe mometers gesteckt, und mit Wachs die Oeffnung der Bc rung geschlossen. Indem der Kupferstab außen erwär und mit dem Thermoelement die Stahlhülle an der Ste berührt wurde, welche der Mitte des Thermometergefäss entsprach, ergah sich die folgende unmittelbare Vergleichn zwischen den abgelesenen Scalentheilen a und den Te peraturdifferenzen t, eine Vergleichung, welche an und sich wissenschaftliches Interesse bietet:

t	α	t	α	t	α
80	20	20°	86	35°	157
100	41,8	25°	109	400	181,5
150	68.5	800	182.5	450	207

Das Thermoelement wurde an jeder Stange, vom kühleren Ende angefangen, von 2 zu 2 Zollen angesetzt. niedrigste Temperatur war bei allen Versuchen die der Umgebung, also 12°; die höchste Temperatur am andern Ende fiel, je nach dem Wärmeleitungsvermögen der Substanz, sehr ungleich aus. In der folgenden Uebersicht der Resultate, welche mit Ausschließung der Einzelresultate nur die von Wiedemann und Franz mitgetheilten Mittelwerthe enthält, sind alle Temperaturangaben auf den nämlichen oberen Ausgangspunkt von 100° reducirt, indem alle Zahlen der nämlichen Beobachtungsreihe mit einem nämlichen Coëfficienten multiplicirt wurden. Die so erhaltenen Zahlen würden keine reelle physikalische Bedeutung haben, wenn das Wärmeleitungsvermögen der Metalle innerhalb der hier vorkommenden Temperaturintervalle veränderlich wäre. Dass diess aber nicht der Fall ist, ergiebt sich daraus, dass der Quotient (q) jedes Beobachtungswerthes einer Reihe, dividirt in die Summe aus dem vorhergehenden und folgenden Werth, eine constante Größe (1) ist:

## 1) im lufter füllten Raume:

	Sil- ber	Ku- pfer	Gold	Mes- sing		Stahl	Pla- tin	Neu- silber	Mes- sing	Zinn	Blei	Rose's Metall	Wis- muth
Dicke	5nim	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	4mm,75	5mm	6mm,2	6mm,2	6mm,2	6mm	6mm
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4	78,1 60,9	75,8 57,4	74,3 53,3		49,4 25,7	48,7 24,6	20,4	39,1 16,2	65,1	57,7 34,5	47,8 23,9	29,7	17,5
468	47,2	43,3	38,0		13,8		10,1	6,4	25,9	20,5	12,1	4,1	-9
8	36,8	32,2	26,3		7,0	6,9	5,7	2,0	14,7	12,1	6,4	-	-
0	27,9	23,0	16,9	9,2	3,0	3,2	-	-	-	7,6	3,4	-	-
2	20,4	15,5	10,8	4,3	-	-	5-8	-	-	4,2	1,2	-	-
14	14,4	9,8	-	-	-	-	_	-	-	-	200	-	-
q	12,057	2,072	2,092	2,211	2,441	2,448	2,670	2,877	2,179	2,297	2,502	1 3,529	5,100

## 2) im luftverdünnten Raume:

0	1100,0					100,01	100,0	100,0	100,0	100.0	100,0	100,0	-	
2	86,4			78,0	67,1	64.0	64,2	63,1	79,2	73.2	65,2	60,1	_	
4	73,9			59,5	44,5	41,7	42,2	38,0	61,2	54.2	43,1	36,2	-	
6					29,6	26,9	29,0	24,0	47,0	39,5	27,2	22,9	-	
8		45,3			19,0	17,2	20,2	1 15,8	35,2	28,5	17,6	15,6	-	
1.0					12,6	10,9	13,4	8,9	25,8	20,5	10,7	8,5	-	
1.2		25,6			-	-	9,6	5,6	19,1	14,2	5,6	5,3	-	
14	31,6	-	16,0	15,5	-		-	3,3	12,3	8,9	-	-	=	
9	2,020	2,025	2,032	2,070	2,172	2,176	2,181	2,246	2,063	2,099	2,176	2,502	-	_

(1) Vgl. Jahresber, f. 1852, 59.

Wärmeitung in Ictallen. Wärmeleitung in Metallen. Die Metalle ordnen sich nach dem Vorausgehenden bezüglich ihrer Leitfähigkeit folgendermaßen:

dünnere Stangen
Silber
Messing
Kupfer
Gold
Messing
Rose's Metallgemisch
Stahl
Platin
Neusilber

Fourier's Theorie liefert folgende Beziehungen, welche zur Berechnung der relativen inneren Wärmeleitungsfähigkeit der Substanzen aus den mitgetheilten Beobachtungswerthen dienen können. Wenn Q der Querschnitt einer Metallstange, u der Umfang dieses Querschnittes ist, und man an drei, um je a von einander abstehenden Punkten die Temperaturüberschüsse t, t', t" über die Umgebung abgelesen hat, so findet die Relation statt:

$$q = \frac{t + t''}{t'} = e^{-a\sqrt{\frac{hu}{lQ}}} + e^{-a\sqrt{\frac{hu}{lQ}}}$$

wo h die äußere Leitungsfähigkeit der Stangen bezeichnet.

Setzt man  $e^{a\sqrt{\frac{h}{1}}\frac{u}{Q}} = x$ , so ist x aus der Gleichung  $x + \frac{1}{x} = q$  zu finden, und alsdann ergiebt sich die innere Wärmeleitungsfähigkeit:

$$1 = \frac{hu}{Q} a^{9} \cdot \frac{1}{(\log x)^{3}}$$

Bei cylindrischen Stangen, deren Dicke = d, ist  $\frac{u}{Q} = \frac{1}{d}$ ; da ferner bei allen angewendeten Stäben a und h gleiche Werthe hatten, so ist für zwei derselben:

$$l' = l \, \frac{d}{d'} \cdot \frac{(\log x)^2}{(\log x')^2}$$

Obgleich nach der Beschaffenheit dieser Formeln geringe Abweichungen in dem Werthe von q großen Einfluß auf die berechnete Leitfähigkeit haben und die unmittelbaren Beobachtungsresultate oder die von Wiedemann und Franz danach entworfenen Curven das Verhalten der

verschiedenen Metallstangen zur Wärme sicherer und besser bezeichnen, so haben die genannten Forscher doch jene Metallen. Berechnung vorgenommen, nachdem sie vorher die Scalenablesungen auf wirkliche Temperaturdifferenzen reducirt hatten. Die Leitfähigkeit des Silbers zu 100 angenommen, ergaben sich folgende Werthe:

	Für den lui	terfüllten	Für den lui	tverdünn-
Metalle	Rau	Raum		aum
	q	1	q	1
Silber	2,0456	100	2,0145	100
Kupfer	2,062	73,6	2,0195	74,8
Gold	2,086	53,2	2,027	54,8
Messing	2,200	23,1	2,058	25,0
Messing (dicke St.)	2,154	24,1	2,051	23,0
Zinn	2,264	14,5	2,076	15,4
Eisen	2,393	11,9	2,144	10,1
Stahl	2,405	11,6	2,1395	10.3
Blei	2,445	8,5	2,149	7,9
Platin	2,597	8,4	2,163	9.4
Neusilber	2,772	6,3	2,201	7,3
Rose's Metall	3,434	2,8	2,441	2,8
Wismuth	4,565	1,8	-	

Langberg war bei seinen Versuchen über Wärmeleitung zu dem Schlusse gekommen, dass das Leitungsverrnögen der Körper sich mit der Temperatur ändere. Die Versuche von Wiedemann und Franz schienen bei Eisen, Stahl, Blei, Rose's Metall und Wismuth eine Zunahme der Quotienten q und folglich eine Abnahme des Wärmeleitungsvermögens anzudeuten. Da diess jedoch nur im lufterfüllten Raume stattgefunden hatte, so glaubten die genannten Forscher zur Erledigung der Frage eine weit schlechter leitende Substanz anwenden zu müssen. wählten einen Glasstab von 6mm Dicke und erhielten im luftverdünnten Raume in Abständen von halben Zollen folgende Werthe:

x	t	q
0	90,2	•
0,5	42	2,62
1	20	2,60
1,5	10	2,55
2	5,5	2,45
2,5	3,5	•

Warme leitung in

Es scheint hieraus, in Uebereinstimmung mit der an Metallen gemachten Beobachtung, zu folgen, dass das Wärmeleitungsvermögen in höheren Temperaturen geringer ist.

Am Schlusse ihrer Arbeit lassen Wiedemann und Franz die folgende Zusammenstellung der berechneten Leitfähigkeit für die Wärme mit dem von Riefs, Becquerel und Lenz gemessenen electrischen Leitungsvermögen derselben Körper folgen.

Kör	pe	r		1	etricität   nach Lenz	Leitfähigkeit für Wärme	
Silber		•	•	100	100	100	100
Kupfer				66,7	91,5	73,3	73,6
Gold .				59,0	64,9	58,5	53,2
Messing				18,4	· -	21,5	23,6
Zinn .				10,0	14,0	22,6	14,5
Eisen				12,0	12,35	13,0	11,9
Stahl .					<u> </u>		11,6
Blei .				7,0	8,27	10,7	8,5
Platin				10,5	7,93	10,3	8,4
Neusilber	•			5,9	<u> </u>	-	6,3
Wismuth	t			l — ·	_	1,9	1,8

Da das thermische Leitvermögen sich von dem electrischen nicht mehr unterscheidet, als die für letzteres von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe unter sich, so glauben Wiedemann und Franz den Satz aussprechen zu können, dass die Metalle für Wärme und Electricität eine nahezu gleiche relative Leitfähigkeit besitzen.

Wärmelei-

Tyndall (1) hat die Wärmeleitungsfähigkeit von 54 tung in or reschiedenen Holzarten und mehrerer anderer organischer Körper mittelst eines von ihm neu construirten Apparates gemessen. Die Substanzen waren sämmtlich in Würfel von gleicher Größe ausgearbeitet und wurden zwischen zwei mit Quecksilber gefüllte Kammern eingeschoben. Die dem

<sup>(1)</sup> Philos. Transactions of the Roy. soc. of London, 1853, Part. II, 217; Phil. Mag. [4] VI, 121; Arch. ph. nat. XXIV,134; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 348; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 198; in erster Anzeige Phil. Mag. [4] V, 138; Instit. 1853, 167; Arch. ph. nat. XXII, 265.

93

Würfel zugekehrten Seiten dieser Kammern bildeten, da Warmelelsie aus Membran bestanden, vor Einschiebung der Würfel mach Außen convexe Flächen, und die Berührung der zu untersuchenden Substanzen mit diesen Quecksilberkissen war darum stets eine innige und gleichmässige. Der einen Kammer wurde Wärme durch einen innerhalb derselben vielfach hin - und hergebogenen Platindraht zugeführt. welcher seinerseits durch einen galvanischen Strom erwärmt wurde, der mittelst Tangentenboussole und Regulator con-Die Temperaturerhöhung, welche stant erhalten wurde. die von dieser Kammer während einer Minute durch den Würfel zur andern Kammer dringende Wärme hervorbrachte, wurde dort mittelst eines Thermoelementes gemessen, welches von dem Quecksilber nur durch eine Membran zur Verhinderung des Amalgamirens geschieden war. Wenn Tyndall sich überzeugt hatte, dass das Galvanometer des Thermoelements auf Null stand, liess er den erwärmenden galvanischen Strom eine Minute lang im Gang und in demselben Augenblicke, wo er denselben unterbrach, schloss er den Stromkreis des Galvanometers und beobachtete die erste Ablenkung. Die vollständige Abkühlung der Quecksilberkammern und des Thermoelementes, welche vor jedem neuen Versuche abgewartet werden musste, wusste Tyndall durch künstliche Mittel, durch Blasen, durch Abkühlung der umgebenden Luft mittelst Aether, zu beschleunigen. Das Thermoelement und die Würfel waren übrigens auf Elfenbeinspitzen frei aufgestellt, um frei von dem erwärmenden Einflusse der Holzunterlage zu bleiben.

Die Wärmeleitungsfähigkeit der Holzarten wurde in der Richtung der Fasern am Größten gefunden. Eine Relation zwischen der Dichte und dem Wärmeleitungsvermögen war nicht zu erkennen. Die amerikanische Birke ist ein leichtes Holz und leitet unter allen Holzarten am Besten; die Eiche, das Coromandelholz gehören zu den dichtesten Holzarten und leiten nicht viel weniger gut, als jene. Eisenholz, welches die enorme Dichte 1,426 hat, steht tief

warmelei- in der Scale der Leitungsvermögen. Als Gesammtresultat tung in organischen der mit Holzarten angestellten Versuche hat sich ergeben, dass jedes Holz an irgend einem Punkte, welcher nicht gerade in die Axe des Stammes fällt, drei zu einander rechtwinkelige Axen der Wärmeleitung besitzt : die Axe der besten Leitung parallel den Fasern, die der schlechtesten Leitung rechtwinkelig zu den Fasern und parallel den Jahresringen, die der mittleren Leitung rechtwinkelig zu beiden. Die von Savart mit Hülfe der Tonschwingungen an Holzplatten abgeleiteten Elasticitätsaxen coïncidiren der Richtung und dem Werthe nach mit jenen thermischen Axen. Dasselbe leitet Tyndall nicht durch Versuche, sondern aus alltäglichen Beobachtungen bezüglich zweier andern Axensysteme ab, nämlich bezüglich der drei Axen der Cohäsion und der drei Axen der Durchdringbarkeit durch Flüssigkeiten.

> Die folgenden Versuche veranschaulichen das Verhältnifs des Leitungsvermögens der Baumrinden zu demjenigen der entsprechenden Holzart.

	Ablenkung 1	bei Anwendung
Holzart	der Rinde	des Holzes
Buchbaum	7°	10°,8
Eichbaum	7°	11%,0
Ulmbaum	7°	11°,5
Fichtenbaum	7°	120,0

Würfel von Holz, Bergkrystall und Gyps gaben unter gleichen Umständen die Ablenkungen von 12°, 90° und 19°, Wir führen die Folgerungen nicht näher an, welche Tyndall aus diesen Zahlen bezüglich des Einflusses einer mit Wald bewachsenen oder einer mit Quarzsand bedeckten Bodenfläche auf die klimatische Beschaffenheit einer Gegend zieht. Der genannte Forscher macht darauf aufmerksam, welchen Schutz die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes und mehr noch die der Rinde den Gewächsen selbst biete, welchen Einfluss ferner in dieser Beziehung die schlechtleitenden Hüllen der Thiere äußern. Temperatureinflüssen blossgestellten Theile der letzteren

seien schlechte Wärmeleiter, wie z.B. folgende Messungen warmeleitung in or ganischen bestätigen:

Substanzen.

Substans	Ablenkung	Substanz	Ablenkung
Wallrofszahn	16°	Rhinoceroshorn	9•
Elephantenzahn	17°	Kuhhorn	9•
Fischhein	Q.		

Würfel von Siegellack, Sohlleder, Bienenwachs, Leim, Gutta-Percha, Cautschouk, Haselnusskern, Mandelkern, Muskelfleisch vom Schwein und Kalb gaben unter den nämlichen Umständen, unter welchen ein Quarzwürfel die Nadel 90° ablenkte, nicht den geringsten Ausschlag des Gal-**▼anometers**.

Liais (1) hat eine Untersuchung über die Temperatur des Himmelsraumes angestellt. Er findet, dass, wenn man Temperatu Pouillet annimmt, dass die Atmosphäre 0,9 der vom Boden zurückgestrahlten Wärme absorbirt, die Antheile, elche sie nach dem Boden und nach dem Himmelsraume massendet, sich nahe wie 4: 3 verhalten. Beide Antheile würden gleich sein, wenn die Temperatur der atmosphärischen Schichten nicht nach Oben abnähme. Den Wärmeaustausch durch Berührung zwischen Boden und Luft kann an aus der Rechnung lassen, da die Wirkungen während Nacht und Tag sich compensiren. Dagegen ist die große Wärmemenge, welche dem Boden durch Verdunstung ent-≥ogen und der Atmosphäre zugeführt wird, in Anschlag zu Bringen. Den Einfluss der Wolken kann man unberücksichtigt lassen, da das Jahresmittel der heitern Tage dem der trüben Tage nahe gleichkommt. Wegen des Einflusses der Winde ist an den meisten Orten die von der Atmosphäre ausgestrahlte Wärmemenge nicht ohne Weiteres der von den durchgehenden Strahlen und durch Verdampfung cles Wassers zugeführten Wärme gleichzusetzen. Es gilt diess nur für einen Breitekreis, auf welchem die thermische Wirkung der südlichen und nördlichen Winde sich com-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 295; Instit. 1853, 296.

Temperatur pensirt, nämlich in 38°14' Breite, wo die mittlere Temperatures. ratur = 15°,7.

Liais bemerkt weiter, dass die Wärmestrahlen der Raumes von der Atmosphäre nicht in dem Verhältniss der Sonnenstrahlen, sondern im Verhältniss der von der Erde ausgehenden dunkeln Strahlen absorbirt werden, indem der von den Sternen herkommenden Strahlen den kleinsten Theil aller vom Himmelsraum der Erde zugesendeten Wärme ausmachten. Der Transmissionscoöfficient ist demnach 0,1

Indem Liais das Ausstrahlungsvermögen der Erde als

fast der Einheit gleich voraussetzt, findet er die Wärmemenge, welche unter dem 38. Parallel von 1 Quadratcentimeter Oberfläche in einer Minute verloren wird.

= 1,146 . 1,0077 + 0,1610, wo der letzte Theil auf Rechnung der Verdampfung zu setzen ist. Die Wärmemenge, welche unter jenem Parallel von der Sonne an die Grenze der Atmosphäre gelangt, ist 0,4408 nach Pouillet, und die Atmosphäre absorbirt davon 41 pC. Von dem Himmelsraum wird die Wärmemenge 1,146 . 1,0077 an jene Grenze gesendet, worin t die Temperatur des Raumes bedeutet; aber nur ein Zehntel dieser Wärme gelangt zum

A = 
$$\frac{4}{7}$$
 (1,146.1,0077  $\overset{15.7}{.}$  0,9+0,1610+0,4408.0,41+1,146.1,0077  $\overset{1}{.}$  0,9) so hat man die Gleichung:

welche die Atmosphäre dem Boden zusendet, wo also:

Bezeichnet endlich noch A die Wärmemenge,

1,146. 1,0077  $^{16,7}$  + 0,1610 = 0,4408. 0,59 + 0,1146. 1,0077  $^{t}$  + A und es folgt aux derselben  $t = -97^{\circ}$ ,4, ein Resultat, welches dem theoretischen Werthe Fourier's (-60°) nähen kommt, als die von Pouillet gegebene Zahl (-142°).

Danach berechnet sich die an der Grenze der Atmosphäre von dem Quadratcentimeter aus dem Himmelsraum aufgenommene Wärmemenge = 0,2429, die von der Sonne aufgenommene ist = 0,4408. — Die Temperaturmaxima am Aequator berechnen sich = 48° bis 50°, was mit der Beob-

achtung übereinstimmt. Wenn man nach den Beobachtun-Temperatur gen die Curve construirt, welche die Abnahme der Tem- raumes. peratur mit abnehmendem atmosphärischem Drucke darstellt, findet man, dass für gleiche Druckdisserenzen die Temperaturunterschiede in sehr regelmässiger Weise bei abnehmendem Drucke wachsen. Nimmt man an, das Gesetz gelte bis zum Drucke Null, so findet man für die Grenze der Atmosphäre die Temperatur - 100°, was mit dem oben berechneten Werthe gut übereinstimmt.

Secchi (1) hat am 29. März 1853 neue Messungen über die Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe (2) angestellt und dabei folgende Resultate erhalten (der Ruhepunkt der Nadel entsprach - 1º,7, was den folgenden Zahlen zuzufügen ist):

```
Erste
                                                           Zweite
                                                 Messung Messung
Am Rand neben dem oberen nicht sichtbaren Pole : + 5°,5
Ein Vierteldurchmesser über dem Mittelpunkt
                                                            + 70,9
                                            : + 7°,8
Mittelpunkt
                                                 + 8°,5
+ 7°,3
                                                           + 80,4
Ein Vierteldurchmesser unter dem Mittelpunkt
Am unteren Rand, nahe am Pole
                                                  + 40,8
```

Diese Beobachtungen, sowie die an den Endpunkten weier Sehnen, welche parallel mit der täglichen Bewegung durch, die Endpunkte des Sonnenäquators gezogen waren, bestätigten die Resultate früherer Messungen. Am Schlusse seiner Mittheilung spricht sich Secchi über einige Schlüsse Volpicelli's (3) aus seinen Beobachtungen aus, indem er sie zum Theil für unrichtig, zum Theil mindestens für verfrüht erklärt.

Althans (4) publicirt eine Anzahl directer Messungen der Sonnenwärme, welche er mit einem Pouillet'schen Prheliometer von 100 Gramm Wassercapacität und 25 Quadratcentimeter Bestrahlungsfläche, ferner mit einem von ihm selbst angefertigten zweiten Pyrheliometer angestellt, Tomit in einem vergrößerten Sonnenbilde von 32 Milli-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 659; Instit. 1858, 182. - (2) Vergl. Jahber. f. 1852, 68. — (3) Ebendaselbst, 73. — (4) Pogg. Ann. XC, 544.

Sonnen-

meter Durchmesser an jedem Punkte der uns zugekehrten Sonnenoberfläche die relative Wärme gemessen werden konnte. Die wesentlichen Theile des letzteren Instrumentes sind zunächst eine Objectivlinse, welche ein Sonnenbildchense entwirft, und eine Mikroscoplinse, welche es achtfach imac Durchmesser vergrößert. Das Bild fällt auf eine transparente Scheibe aus drei Bogen Zeichenpapier, welche durcher wiederholtes Tränken in gesättigter Alaunlösung athermanagemacht ist. Es sind auf dieser Scheibe sechszehn concentrische Kreise in je 2 Millimeter Abstand gezogen, und au zwei sich rechtwinklig kreuzenden Durchmessern in verschiedenem Abstand vom Mittelpunkt und in diesem selbs kreisförmige Löcher von 2mm Durchmesser angebracht\_= welche mit Stöpfchen verschlossen werden können. eine Stelle der Sonnenscheibe auf ihre Wärme untersuch werden, so wird das dieser Stelle entsprechende Loch dem transparenten Scheibe geöffnet, und es fällt dann ein cylindrisches Strahlenbüschel auf eine berusste Thermometerkugel, welche durch Schirme und Umhüllungen gegen jede sonstige Einwirkung der Sonnenwärme geschützt ist.

Mit dem ersten Pyrheliometer fand Althans innerhalben 10 Minuten eine Erwärmung von 9°,437, wobei der mittleres Werth der bei senkrechtem Durchgang durch die Atmosphäre erfolgenden Absorption = 1°,9 bereits hinzugerechnet ist. Es beträgt diese Absorption hiernach sehr nahe 0,2 der einfallenden Wärme.

Die Resultate, welche Althans bei seinen Messungen der Lichtintensität mit zwei übereinander geschobenen dunkelen Glaskeilen erhielt, übergehen wir hier, da sie keine sichern Schlüsse zulassen. — Ebenso müssen wir bezüglich der zahlreichen Ableitungen, welche Althans aus dem angeführten Beobachtungsresultat in Bezug auf die Erwärmung der Erde und des Mondes macht, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Die Messungen von Althans über die Vertheilung der Sonnenwärme auf der Oberfläche dieses Himmelskörpers sind noch zu keinem Abschlus gediehen, und wir verschieben nähere Mittheilung bis zu der Zeit, wo die versprochenen weiteren Publicationen erfolgt sein werden. Nur das bemerken wir noch, das Althans aus seinen Messungen Veranlassung erhielt zur bildlichen Darstellung einer dem Sonnenkörper voreilend rotirenden Sonnenatmosphäre. Sie soll in etwa 10 bis 20 Sonnenradien Höhe über der leuchtenden Oberfläche ihre größte, nach Unten wie nach Oben aber eine geringere Dichte haben.

Nervander (1) hatte aus Beobachtungen zu Inspruck und Paris, Carlini (2) aus Beobachtungen zu Mailand eine mit der Rotation der Sonne zusammenhängende ungleiche erwärmende Kraft derselben nachgewiesen, aus welchen sich folgende Unterschiede zwischen dem Maximum und Minimum ergaben:

 Insprucker Beobachtungen
 1777 bis 1828
 0°,600 C.

 Pariser
 1816 n 1839
 0°,604 n 0°,604 n 0°,712 
d'Arrest (3) hat nun eine ähnliche Rechnung auf Königsberger und Berliner Beobachtungen angewendet, und während die nahe Uebereinstimmung des Resultates der ersteren mit dem Carlini's ihn überraschte, ergab sich doch aus den Berliner Beobachtungen, dass diese eine zufällige, theilweise wohl durch die ganz gleichartige Behandlungsweise der Beobachtungen herbeigeführte war. d'Arrest fand nämlich:

 Aus den Königsberger Beobachtungen
 1827 bis 1837
 0°,712

 Aus den Berliner
 1836 n 1846
 1°,291

als Unterschied der größten und kleinsten Mittagswärme.

Dafs das Steinsalz alle Arten der Wärme, dunkle wie Diathermasie den Chtende, gleich vollständig durchlasse, und daß von den auf diesen Körper treffenden Wärmestrahlen nur der zurückgeworfene Antheil, = 0,077, für den Durchgang ver-

(1) Petersb. Acad. Bull. III, Nr. 49. — (2) Giornale dell' J. R. Istituto Lombardo, VI, 448, Milano 1846. — (8) Berichte der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig, 1858, II, 79; Astronomische Nachrichten XXVII, 268 (Nr. 879).

ennen-Erme. Diathermasie loren gehe, ist eine These, welche Melloni an die Spitze seiner Untersuchungen über Wärmestrahlung gestellt hat Provostaye und Desains (1) glauben durch wieder holte Versuche an 11 verschiedenen Steinsalzplatten ge funden zu haben, dass das Steinsalz dunkle Wärmestrahles in etwas geringerer Menge durchlässt, als leuchtende; fer ner dass dieser Körper ein Ausstrahlungsvermögen für ebei jene dunkeln Wärmestrahlen besitzt, welches, wie dies bei allen andern Substanzen der Fall ist, dem Absorptions vermögen genau gleich kommt.

Die genannten Forscher wandten als Wärmequellei eine Locatelli'sche Lampe und einen mit Oel gefüllten nur wenig über 100° erwärmten Würfel von Kupferbleck an. Im Mittel aus vielen Versuchen, welche bei den ver schiedenen Steinsalzplatten etwas von einander abwichen ergaben sich folgende Werthe:

Lampenwärme Wärme von 105°
Ablenkung Verhältn.

Directe Strahlung 17,7
Strahlung durch die Platte 15,9

Lampenwärme Wärme von 105°
Ablenkung Verhältn.

17,5
14,55
0,836

Um das gefundene Resultat auf eine neue Probe zu stellen und zugleich das entsprechende Emissionsvermögen des Steinsalzes für dunkele Wärme zu erfahren, überzogen Provostaye und Desains eine Seitenfläche des Würfel mit schwarzem Papier und legten fest auf dasselbe neben einander zwei gleich große Platten von Spiegelglas und von Steinsalz. Die Strahlungen der freien Papierfläche, de Glasplatte und Steinsalzplatte verhielten sich wie 100 90: 94. Da das Steinsalz nur 83,5 pC. der Wärme durch lässt, so muß es 10,5 pC. selbstständig ausgestrahlt haben Wurden die Platten auf eine Platinfläche anstatt au schwarzes Papier aufgelegt, so verhielten sich die Strahlungen von Glas und Steinsalz wie 90: 30. Dem kleineren Ausstrahlungsvermögen des Platins konnte das Steinsal:

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 84 u. 1078; Instit. 1853, 12 u. 305 Arch. ph. nat. XXII, 156; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 208

nicht wesentlich zu Hülfe kommen, während das durch Diathermasie Berührung erwärmte Glas sein höheres Emissionsvermögen adasse. geltend machte.

Um alle in dem vorhergehenden Versuch von dem Steinsalz nach der Thermosäule gehende Wärme in eine Formel zu fassen, muß man bedenken, daß zu der vom Platin ausgehenden Wärme, welche entweder direct oder nach einer oder mehreren Reflexionen aus der Steinsalzplatte tritt, diejenige zuzurechnen ist, welche das Steinsalzstelbstständig nach der Thermosäule strahlt, und endlich diejenige, welche es gegen das Platin strahlt, welche von diesem aber zurückgeworfen wird. Es sei e der vom Steinsalz reflectirte, e der von ihm ausgesendete, t der von ihm durchgelassene Wärmeantheil, R das Reflexionsvermögen der Platinfläche, so ist die ganze vom Steinsalz nach der Thermosäule gehende Wärmemenge Q:

$$Q = \frac{(1-R)t}{t-\rho R} + e + \frac{eRt}{1-\rho R}$$

Da aber (1-R) oder das Emissionsvermögen des Platins = 12,  $\varrho = 7$ , t = 83.5, so erhält man Q = 29.4, was sehr nahe mit 30, dem Resultate des Versuchs, übereinstimmt. — Wenn die Fläche des Würfels mit pulverförmigem Silber oder geschlagener Silberfolie überzogen wurde, war die Uebereinstimmung des Versuchs mit der Rechnung eine eben so gute. Dass eine Kienrussschichte nicht eine ganz gleich gute Uebereinstimmung gab, erklären die genannten Forscher daraus, dass zwischen ihr und den diathermanen Platten keine Lustschicht mehr angenommen werden konnte, wie die Rechnung doch voraussetzt. Zudem waren die Versuche der schlechten Leitfähigkeit des Kienrusses wegen unsicher.

Melloni (1) hält seinen Satz der gleichen Durchgangsfähigkeit des Steinsalzes für dunkele wie leuchtende

Compt. rend. XXXVI, 709; Instit. 1853, 138; Arch. ph. nat.
 XXIII, 77; Berl. Acad. Ber. 1853, 227; Pogg. Ann. LXXXIX, 84.

Diathermeme des Steinsalses.

Wärmestrahlen fest und glaubt, dass der aus vorstehend beschriebenen Versuchen sich ergebende Unterschied das Resultat verschiedener Fehlerquellen sei. Er setzt voraus, das Provostaye und Desains den Würfel, welcher die dunkelen Wärmestrahlen aussendete, der Thermosäule so weit nähern mussten, dass die wirksamen Strahlen unter größern Winkeln als 12º das Steinsalz durchdrangen. Bei dieser Grenze der Incidenz aber, bemerkt Melloni, wachse das Reflexionsvermögen des Steinsalzes merklich genug. um jenen Unterschied, welchen Provostave und Desains der Diathermasie zugeschrieben, veranlassen zu können. Er hält es für nöthig, um unter möglichst gleichartigen Umständen arbeiten zu können, nur Wärmequellen von nicht allzu verschiedener Temperatur, z. B. den Kupferwürfel mit einem auf 250° erhitzten Kupferblech, und dieses dann mit der Lampe zu vergleichen. Auch die unvollkommene Graduirung des Thermomultiplicators gebe leicht zu Täuschungen Veranlassung. Provostaye und Desains bemerkten schon in der zweiten der oben citirten Abhandlungen, dass keine der von Melloni gemachten Bemerkungen auf ihre Versuche anwendbar sei oder deren Resultat im Geringsten ändern könne. Auf die weiter sich fortspinnende Discussion zwischen Melloni (1) einerseits und den beiden andern genannten Physikern (2) andererseits gehen wir nicht ein, da diese zu wenig Thatsächliches enthält. Nur die Versuche führen wir noch an. welche Provostaye und Desains (3) über die Reflexion der Wärme an Steinsalz und Glas unter verschiedenen Incidenzen angestellt haben. Sie fanden, dass das Steinsalz unter allen Einfallwinkeln, welche kleiner sind als 30°, etwa 8 bis 9 pC. der einfallenden Wärme zurückwirft. Bei der Incidenz von 25° fanden sie die Durchgangsfähig-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 293. 599; Instit. 1853, 358. — (2) Compt. rend. XXXVII, 669. — (3) Compt. rend. XXXVII, 168; Instit. 1858, 271; Pogg. Ann. XC, 628; im Auss. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 204.

keit des Steinsalzes für leuchtende Wärme zu 91, für Diathermasie dun kele Wärme zu 83 pC., so dass die letztere Zahl auf des Steinsalzes. ein Absorptionsvermögen von 8 bis 9 pC. schließen läst.

Bei der Untersuchung der Reflexionsfähigkeit des Glases wendeten Provostaye und Desains als Wärmequellen abwechselnd einen mit Oel gefüllten Würfel von 180° und ein auf 250° erhitztes Kupferblech an. Sie fanden:

Einfallwinkel	Reflectirte Wärme	Berechnetes Emissionsvermögen	Durch den Versuch (1) gefundenes Emis- sionsvermögen
0° 25° }	0,10	0,90	0,90
60.	0,16	0,84	0,84
70°	0,25	0,75	0,75.
75°	0,32	0,68	0,65

Um die Reflexionswerthe durch die bekannten Fresnel'schen Formeln wieder zu geben, muß man den Brechungscoëfficient der Wärmestrahlen von 200° Temperatur
im Glase = 1,95 annehmen, während doch andererseits
helreiche Analogieen und directe Versuche dafür sprechen,
daß die dunkeln Wärmestrahlen weniger brechbar sind,
die leuchtenden.

Die Versuche von Provostaye und Desains scheiden für Zantedeschi (2) Veranlassung gewesen zu sein, mit einer Arbeit hervorzutreten, worin er die ganze Lehre Melloni's von der Thermochrose widerlegt und innere Widersprüche derselben nachgewiesen zu haben glaubt.

Auf eine Discussion, welche sich zwischen Clausius (3) Bewegungelehre.
und Helmholtz über einige Stellen aus des letzteren Princip der
Schrift: "Die Erhaltung der Kraft" entsponnen hat, komdigen Krafte.
men wir im nächsten Bericht zurück.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [8] XXII, 858. — (2) Separatabdruck unter dem Titel: La Termocrosi di Melloni dimostrata insussistente, e l'autore in opposizione con sè stesso. Ricerche del professore Fr. Zantedeschi. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 568; XCI, 241. 601.

Rankine (1) hat ein allgemeines Gesetz für die Umumwandlung wandlung der Kraft in mathematischem Ausdruck aufge-Er unterscheidet bei diesen Betrachtungen wirhende Kraft (actual energy) von wirksamer Kraft (potential energy), indem er erstere definirt als eine messbare, übertragbare und umwandelbare Einwirkung auf die Materie, vermöge welcher dieselbe ihren Zustand in einer oder in mehreren Beziehungen ändert, während gleichzeitig wirkende Kraft verschwindet und ersetzt wird durch wirksame Kraft, welche ihrerseits durch den Betrag, bis zu welchem der Zustand der Materie geändert und Widerstände dabei überwunden wurden, gemessen wird. Erfolgt diese Zustandsänderung ingenau umgekehrtem Sinne, so tritt an der Stelle der wirksamen Kraft die vorher verschwundene Menge wirkender-Kraft wieder auf. — Bezeichnet V einen messbaren Zustand der Substanz, dessen Größe mit derjenigen der wirksamen Kraft U zunimmt, bezeichnet ferner Q die Menge der inder betrachteten Substanz wirkenden Kraft, so findet Rankine als algebraische Summe der wirkenden und wirksamen Kraft, welche bei dem Uebergang der Substanz vondem Zustand V in einen andern V + d V und bei einer Aenderung von Q in Q + d'Q gewonnen werden, den-Ausdruck

 $d\Psi = d.\left\{\Sigma(Q) + \Sigma(f(Q)) + \Sigma\Sigma(Q\frac{d}{dQ}\int \frac{dU}{dV}dV) - \Sigma(\int \frac{dU}{dV}dV)\right\} (1)$ 

worin sich die Summenzeichen auf die in beliebiger Zahl vorhandenen wirkenden Kräfte beziehen. Rankine nennt diese Gleichung den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der Umwandlung von wirkender und wirksamer Kraft. Eine der wichtigsten Schlussfolgerungen aus der gedachten Gleichung ist folgende. Denkt man sich die wirkende Kraft in einer Substanz auf einer constanten Höhe Q, erhalten, ferner eine Menge H, wirkender Kraft zugeführt, welche sogleich, indem sie den Zustand der Substanz ändert, in wirksame

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 106.

Kraft umgesetzt wird; wird dann durch eine ähnliche Um- Gesetz der wandlung Q1 auf den kleineren Werth Q2 herabgebracht, umwandlung ohne dass dabei Mittheilung von oder nach Aussen stattfindet; wird endlich, indem der Vorrath Q2 wirkender Kraft constant erhalten wird, die Rückwärtsverwandlung in den anfänglichen Zustand vorgenommen, indem dabei die Kraftmenge H, aus dem wirksamen in den wirkenden Zustand übergeführt und nach Außen abgegeben wird : so hat man  $\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$  (2). In Anwendung auf die Wärme bedeutet Q die in einem Körper enthaltene Wärmemenge, gemessen durch eine äquivalente Menge mechanischer Kraft, V das Volum des Körpers, P das Ausdehnungsbestreben bezogen auf die Flächeneinheit und ausgedrückt in der Gewichtseinheit. Alsdann ist dU = PdV die wirksame Kraft, welche durch eine kleine Ausdehnung dV entwickelt wird, und es wird zur Entwickelung dieser Kraft eine Wärmemenge :  $Q \frac{dP}{dQ}$  . dV verwendet. die Expansivkraft der ganzen vorhandenen Wärmemenge einfach proportional, so würde die bei der Ausdehnung verschwindende Wärme ein genaues Aequivalent der dabei geleisteten Arbeit sein. In allen bekannten Substanzen aber, selbst bei den Gasen, findet diess nicht in aller Strenge statt, und die Differenz (Q  $\frac{dP}{dO}$  – P) dV drückt die Arbeit ans, welche zur Ueberwindung der Cohäsion verwendet wird, vermindert um diejenige Arbeit, welche der Körper vermöge der Elasticität leistet, die er unabhängig der ihm inwohnenden Wärme besitzt. Mit Hülfe der Versuchsresultate von Joule und Thomson und von Regnault findet Rankine, dass der absolute Nullpunkt der Wärme etwa 2º,1 C. über dem absoluten Nullpunkt (272°,5) des vollkommenen Gasthermometers liegt.

Die Gleichung (2) drückt in Anwendung auf die thermodynamischen Maschinen das Verhältniss der in nützliche

Gesetz Arbeit umgesetzten Wärme zur ganzen aufgenommenen umwandlung. Wärmemenge aus. Nimmt man an, dass in allen Körpern die totale Wärmemenge eine gleiche Beziehung zur Temperatur hat, so führt die Gleichung (2) unmittelbar zu Carnot's Gesetz in der Weise, wie es von Clausius und Thomson modificirt wurde. Indem Rankine noch die Hypothese hinzunimmt, dass die Expansivkraft der Wärme auf einer Wirbelbewegung der Molecularatmosphären (1) beruhe, gelangt er zu dem Schlusse, dass die in einem Körper enthaltene Wärmemenge einfach der vom absoluten Nullpunkt an gemessenen Temperatur proportional ist.

> Auch auf die strömende Electricität wendet Rankine seine Gleichungen an. Er bemerkt, dass die wirkende Kraft, wenn der Strom nicht Induction, Magnetismus oder chemische Zersetzung hervorbringt, alle in Erzeugung von Wärme aufgewendet wird, daher dem Product aus der electromotorischen Kraft E und der Quantität u des Stromes gleich ist, also  $Q = E \cdot u$ . Die erzeugte Wärme H kann aber auch, wenn man bedenkt, dass nach dem Ohm'schen Gesetz  $u = \frac{E}{R}$ , gleich Ru<sup>2</sup> gesetzt werden. Ist z die Menge der vom Strome in der Zeiteinheit bewirkten Zersetzung, k ein specifischer Coëfficient, so ist auch u=kz, also Q = E.k.z; die wirkende electrische Kraft eines Stromes ist danach das Aequivalent der durch den Strom aufgehobenen chemischen Kraft.

> Bezüglich magnetischer Wirkung des electrischen Stroms denkt sich Rankine einen Hufeisenmagneten von weichem Eisen, umgeben von einer Spirale, worin ein Strom mit der wirkenden Kraft Q = E.u = R.u<sup>2</sup> kreist; den Anker in der Entfernung x angenommen, ist die gegenseitige Anziehung  $P.\varphi(x)$ , wenn P die in wirksame magnetische Kraft umgesetzte Stromkraft bezeichnet.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber, f. 1850, 49.

Um das allgemeine Gesetz auf die mechanische Wirderstang electrochemischer Kraft anzuwenden, denkt sich Ran-umwandlung kin e die Aufnahme und Abgabe wirkender Kraft, welche in der That gleichzeitig erfolgen, abwechselnd in aufeinander folgenden Zeitmomenten eintretend. Ist  $Q_1$  die Kraft der chemischen Thätigkeit der Batterie in der Zeiteinheit,  $Q_2$  die Kraft der in der Zeiteinheit entwickelten Wärme, so ist  $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{E-R\cdot u}{E}$  (3) der Antheil der entwickelten Kraft, welcher in Arbeit umgesetzt wird. — Nimmt man den Widerstand des Stromes in der electromagnetischen Maschine gleich groß an, gleichgültig, ob diese Maschine Arbeit verrichtet oder nicht, und ist  $u_0$  die Stromquantität, während die Maschine nicht arbeitet, so ist  $E=R\cdot u_0$  und die Gleichung (3) verwandelt sich in  $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{u_0-u}{u_0}$ , d. h. in den nämlichen Ausdruck, welchen Joule (1) entwickelt hat.

Wenn Pv der mittlere Werth der von der Magnet-kraft verrichteten Arbeit ist, so erhält man, da P dem Quadrat der Stromstärke proportional, also =  $m \cdot u^2$  ist, P.  $v = m \cdot v \cdot u^2$  als die in der Zeiteinheit in Arbeit umgesetzte electrische Kraft. Hierzu den in Wärme verwandelten Antheil Ru² zugefügt, führt zu der Gleichung E.  $u = (R + m v) u^2$ , und hieraus ergiebt sich die mittlere Stromkraft:  $u = \frac{E}{R + m v}$ , was, in die Gleichung (3)

eingesetzt, zu der Relation  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{R}{R + m v}$  führt.

Diese Relation sagt, dass das Verhältniss der in Arbeit um gesetzten Kraft zur ganzen entwickelten Kraft sich der Einheit um so mehr nähert, je größer die Geschwindigkeit vird.

Boucheporn (2) hat die Anwendung des Pendels Messung von Geschwindigkeiten (von Eisenbahnzügen, heiten.

<sup>(1)</sup> Vgl. diesen Bericht, S. 48. — (2) Compt. rend. XXXVI, 831; Instit. 1853, 156.

Messens von Seeschiffen etc.) vorgeschlagen, indem er von der\_Ansichausgeht, dass dasselbe bei Translationsbewegung des Aufhängepunkts nicht mehr gleichweite Oscillationen zu beider Seiten einer verticalen Ruhelage vollende, sondern die Verbindungslinie des Aufhängepunktes mit der Mitte seine Schwingungsbahn um so mehr aus der Verticalen abweiche je größer die Translationsbewegung sei.

> A. Poppe (1) hat die Gründe entwickelt, aus welchen nach seiner Ansicht das von Wheatstone erfundene unc yon Hipp verbesserte electromagnetische Chronoscop be der Messung der Geschwindigkeit von Geschossen zu klein-Resultate liefert, und hat Verbesserungen vorgeschlagen welche diesem Uebelstande möglichst abhelfen sollen. besondere soll das Trägheitsmoment der Fangplatte vermindert und ihre Bewegung unabhängig von dem wechselnden Hebelarm der Stofskraft gemacht werden.

ohne Kraft.

Boucheporn (2) hat aus seinen Ansichten über die Ursachen der Bewegung der Himmelskörper (3), welche heutzutage wohl von Wenigen getheilt werden, einige mathematische Gesetze über die Massen und Geschwindigkeiten der Planeten und ihre Abstände von der Sonne. über die Intensität der Anziehungskraft auf ihrer Oberfläche abgeleitet, ferner hat er die Bewegung der Planeten in einer schmalen Zone, die synchronische Rotation der Satelliten, die Theorie der Fluth mit jenen Ansichten in Verbindung zu bringen versucht.

Umwandlung

Sarrut (4) hat Einrichtungen vorgeschlagen, mittelst Bewegung in deren geradelinig hin- und hergehende Bewegung in kreiskreisförmige. förmige verwandelt werden soll. Ohne auf das Detail dieser Vorschläge hier näher einzugehen, bemerken wir nur, dass nach dem günstigen, der franz. Academie von Poncelet (5) erstatteten Bericht, die Erfindungen Sarrut's

<sup>(1)</sup> Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1852 bis 1853, S. 31. - (2) Compt. rend. XXXVI, 533. - (3) Jahresber. f. 1849, 52. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1036; Instit. 1853, 217. — (5) Compt. rend. XXXVI, 1125; Instit. 1853, 228.

die letzten Mängel beseitigen, welche dem so sinnreichen Parallelogramm Watt's noch anklebten.

Poins ot (1) hat unter dem Titel: "Theorie rollender Theorie der Kreiskegele eine Arbeit publicirt, worin er als allgemeinste Aufgabe das Kräftepaar sucht, welches die Bewegung eines festen Körpers von beliebiger Form und Beschaffenheit, aber zwei gleichen Axen der Trägheit, um einen auf seiner dritten Axe gewählten Punkt hervorzubringen vermag.

Resal (2) hat eine Untersuchung über Centrifugal- Contrifugalkräfte publicirt, welche zu einer Discussion zwischen Quet (3) und Resal (4) Veranlassung gegeben hat.

Schellbach (5) hat berechnet, dass wenn man an der verticalen Axe einer Schwungmaschine einen gewichtslosen, unten mit einem schweren Punkt versehenen Faden, ein anderesmal dagegen eine eben so lange gleichmässig schwere Linie herabhängen lässt und beide Mal gleiche Winkelgeschwindigkeit anwendet, die durch die Schwungtraft verursachte Abweichung aus der Verticalen im letzteren Falle so viel geringer ist, als im ersteren, dass die Projectionen auf die Senkrechte sich verhalten wie 3:2. Er empfiehlt diesen Versuch als eine Controlle der Theorie für physikalische Vorlesungen.

Plücker (6) berichtet über eine von Fessel con- Botationsstruirte Rotationsmaschine, mittelst welcher man ähnlich wie an dem Bohnenberger'schen Maschinchen das Beberrungsvermögen einer vollkommen freien Rotationsaxe, wwie das Aufhören dieses Beharrens, wenn die Bewegung nach einer der drei Axen gehindert wird, und endlich die Thatsache beobachten kann, dass eine gegen einen frei rotirenden Körper gerichtete Kraft zunächst eine Bewegung

<sup>(1)</sup> Journ. des mathém. pures et appliquées de Liouville, XVIII, 41; in kurzer Anzeige Compt. rend. XXXVI, 1027; Instit. 1853, 206. -(2) Compt. rend. XXXVI, 204 u. 437; Instit. 1853, 35. — (3) Compt. rend. XXXVI, 550. — (4) Compt. rend. XXXVI, 601; vgl. Jahresber. f. 1852, 108. — (5) Pogg. Ann. XC, 472. — (6) Pogg. Ann. XC, 174.

Rotationsmaschine. rechtwinkelig gegen ihre eigene Richtung einleitet (1). Fessel'sche Apparat besteht aus einer runden Mess scheibe, deren Hauptmasse in dem verstärkten Rande centrirt ist, deren stählerne Axe mit Spitzen in einem 1 singringe läuft. Dieser Ring hat in der Verlängerung Stahlaxe ein Charnier, mittelst dessen er um eine hori tale, senkrecht gegen seine Ebene gerichteten Axe auf- und abwärts bewegen kann. Diese letztere Axe lich wird von dem oben umgebogenen Ende eines vertic Eisenstiftes getragen, der sich in einer verticalen Hülse drehen kann. Wird die Stahlaxe der inneren Scheibe di einen abgewickelten Faden in rasche Rotation versetzt scheint die Scheibe sammt dem umgebenden Ringe 1 mehr der Schwere zu gehorchen und das System dreht nachdem es nur im Anfang kaum merklich herabgesun um den verticalen Eisenstift in einer der Rotation Messingscheibe entgegengesetzten Richtung. etwas modificirten Apparate beobachtete Plücker, wenn die Drehung der Scheibe allmälig abnahm, die 1 zontale Drehung des Systems zunahm. Wurde die zv Bewegung durch eine äußere Kraft beschleunigt, so sc der Ring leichter zu werden, indem er in die Höhe g bei einer Verzögerung jener Bewegung senkte er sich m Auch das umgekehrte Phänomen der Zunahme oder nahme der horizontalen Drehungsgeschwindigkeit in F einer Verminderung oder Vermehrung der Schwer wusste Plücker darzustellen, indem er die innere Sch von Eisen machen liefs und einen Magneten zu Hülfe n - Von Poggendorf (2) ist eine populäre Erklärung hier beschriebenen Bewegungsphänomene gegeben wor Ein im luftleeren Raume frei fallender Körper übt

Neue Auwendung der Fallmaschine.

Ein im luftleeren Raume frei fallender Körper übt verend des Falles keinen Druck aus. Wird ein Körper von Gewicht P mit der Geschwindigkeit vauf- oder abv bewegt, so ist während dieser Bewegung der Druck

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 89 u. 90. — (2) Pogg. Ann. XC,

welchen der Körper im ruhenden Zustand auf die Unter-Noue Anwen lage, oder der Zug, welchen er, an einem Seile hängend, Pall-maschine. Ausübt, verwandelt in  $P \cdot \left(\frac{gt \pm v}{gt}\right)$ , wo das Zeichen + für die aufwärtsgehende, - für die abwärtsgehende Bewegung nzuwenden ist. Ist die Geschwindigkeit v eine gleichförnig beschleunigte, so dass v = c.t gesetzt werden kann, so verwandelt sich der obige Ausdruck für den Druck in  $\mathbb{P}\left(\frac{g \pm c}{g}\right)$ . Das Gewicht des Körpers ist also in diesem Falle, welcher gerade derjenige der Fallmaschine ist, während der ganzen Bewegung in constantem Verhältniss vergrößert oder verringert. Nach diesen einleitenden Bemerkungen beschreibt Poggendorff (1) die neue Vorrichtung, welche er mit der Atwood'schen Fallmaschine verbunden, um jene Druckveränderungen durch das Experiment zeigen zu können. Eine Art Wage, bestehend aus zwei parallelen, auf einer gemeinschaftlichen Axe ruhenden Balken, trägt drei einander ganz gleiche, leicht bewegliche Rollen, in gerader Linie nebeneinander, eine in der Mitte und zwei in gleichem Abstand auf beiden Seiten. Der eine Arm des Doppelbalkens ist außerdem mit einer Theilung und einem Laufgewicht versehen.

Wenn man um die mittlere und eine der seitlichen Rollen eine Schnur schlingt und sie auf der Seite der letzteren Rolle mit einem Gewicht belastet, welches durch das Laufgewicht im Gleichgewicht gehalten wird, so gewahrt man, dass dieses Gleichgewicht in dem einen oder andern Sinne gestört wird, je nachdem man das an dem Faden befestigte Gewicht aufwärts zieht oder abwärts sinken lässt.

Schlägt man über eine der Endrollen eine Schnur mit zwei ungleichen Gewichten P und Q und äquilibrirt das ganze System durch das auf der andern Seite der Wage befindliche Laufgewicht, während vorerst die Bewegung

<sup>(1)</sup> Berl. Acad. Ber. 1853, 627; Pogg. Ann. XCII, 179.

Neue Anwen-dadurch gehemmt ist, dass P mittelst eines Coconfadens am Ende des Balkens festhängt, so beobachtet man, sobald man den Seidefaden durchbrennt und die Bewegung beginnt, ein Leichterwerden des ganzen Systems. Der Arm, woran die Schnur läuft, müßte während der Bewegung noch mit dem Gewichte  $\mathbf{a} = (\mathbf{P} - \mathbf{Q}) \frac{\mathbf{v}}{\sigma t}$  belastet sein, wenn das Gleichgewicht fortdauern sollte.

> Wären die Rollen ohne Masse und Reibung, so müßte der Druck der Gewichte P und Q während der Bewegung gleich sein, also der Wagebalken, wenn die Schnur über die beiden Endrollen ginge, während der Bewegung horizontal gerichtet sein. In der That aber neigt er sich immer nach der Seite des größern Gewichts. Poggendorff zeigt, wie man aus dem Gewichtsüberschuss, welcher mittelst des Laufgewichts gemessen werden kann, die Summe der Trägheits- und Reibungswiderstände der Rollen ableiten könne.

(Heichge wicht und Berer Körper. Widerstand materialien.

A. Morin (1) theilt die Hauptresultate einer Arbeit über wezung star- den Widerstand von Baumaterialien (Holz, Eisen, Stein) mit, welche er überdiess ausführlich in einem besonderen Werke (2) publicirt hat. Wir erwähnen hier nur Einiges, welches als Morin eigenthümlich und neu zu betrachten Hodgkinson hat darauf aufmerksam gemacht, dass jede Dehnung und Zusammendrückung von Gus- und Schmiedeeisen aus einer dauernden und einer elastischen Veränderung der Länge bestehe. Morin bemerkt, daß bei den genannten Körpern und selbst bei Belastungen, die weit über die Grenze hinausgehen, welche die Vorsicht noch anzuwenden erlaubt, die dauernden Veränderungen nur wenige Hunderttausendtel betragen und für die Praxis ohne Bedeutung seien. - So lange die Längenänderungen den angewandten Kräften proportional sind, ist der Wider-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 284; Instit. 1853, 57. — (2) Résistance des matériaux. Paris 1853.

stand des Guss- und Schmiedeeisens gegen Zusammen- Widerstand drückung sehr nahe eben so groß, als der Widerstand die-materialien. ser Materialien gegen Dehnung. Außerhalb der gedachten Grenzen aber verhält es sich anders, und der Widerstand namentlich des Gusseisens wird fünf bis sechsmal größer gegen das Brechen durch Zusammendrückung, als gegen das Brechen durch Ziehen. - Morin hat den Satz der Theorie, dass die nämliche Belastung, gleichmässig über einen an swei Punkten unterstützten festen Körper vertheilt, nur derjenigen Biegung hervorbringt, welchen dieselbe Last, in der Mitte zwischen den zwei Stützpunkten angebracht, erzeugt, welchen Dupin für Holzmaterialien experimentell bestätigt hatte, auch an schmiedeeisernen Balken bestätigt gefunden. Allein diese, wie alle andern Consequenzen derselben Theorie, gelten nur innerhalb der Grenzen der Proportionalität zwischen Belastung und Formänderung. Morin nimmt mit Poncelet an, dass diese Grenze in der Praxis niemals überschritten werden dürfe. reichen die in der Praxis bis jetzt angenommenen Werthe nur den dritten Theil oder die Hälfte jenes Grenzwerthes. Nur für das Schmiedeeisen scheint man nach Morin einen etwas zu großen Werth angenommen zu haben, welcher nur auf kleine, mit großer Vollkommenheit ausgeführte Baustücke anwendbar sein dürfte. Bezüglich der Biegung gelangte Morin zu folgendem Satz: Damit feste Körper von rechteckigem Querschnitt, an zwei Punkten unterstützt, oder an einem Punkt eingespannt, unter gleicher Belastung Biegungen annehmen, welche in gleichem Verhältniss zur Spannweite (Länge zwischen den Unterstützungspunkten) stehen, muß das Verhältniß der Spannweite zum Querschnitte ein constantes sein.

Saint-Venant (1) hat eine Abhandlung über die Torsion von Prismen publicirt, über welche Lamé (2) der

Flasticität fester Körper.

8

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1028; Instit. 1853, 94 u. 206. — (2) Compt. rend. XXXVII, 984; Instit. 1854, 14.

Elasticität fester Körper.

franz. Academie Bericht erstattet hat. Die Aufgaben der allgemeinen Theorie elastischer Körper sind allgemein und direct durch Differenzirungen lösbar, wenn die Verschiebungen gegeben und die Kräfte, welche dieselben hervorbringen, gesucht sind. Die umgekehrte Aufgabe, welche die Integration partieller Differenzialgleichungen erfordert. ist nur in wenigen speciellen Fällen gelöst. Saint-Venant hat, um die Theorie für die practische Anwendung etwas fruchtbarer zu machen, eine gemischte Methode angewendet, indem er einige der außen einwirkenden Kräfte, sowie einige Verschiebungen als gegeben betrachtet, so dass keine die Kräfte der Analyse übersteigenden Integrationen nothwendig werden. - Für den Fall der ganz gleichförmigen Biegung eines Prisma's, wobei der seitliche Druck entweder Null oder constant und normal angenommen wurde. fand Saint-Venant die Resultate der Rechnung bezüglich der Formänderung eines Durchschnitts, und bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Moment der Kräfte, dem Krümmungshalbmesser der neutralen Faser und dem Trägheitsmoment des Querschnitts übereinstimmend mit dem Versuch an einem Parallelopiped aus Kautschouk und mit den früher schon bekannten Resultaten der Theorie. - Bei der Behandlung des Problems der Torsion eines Prisma's nimmt Saint-Venant an, dass der seitliche Druck Nuil ist, oder doch keine Composante im Sinne der Kanten des Prisma's hat. Die Torsion selbst setzt er in der Art gesetzmäßig voraus, dass die Punkte, welche vorher in einer Parallelen zur Axe lagen, durch passende Rotation wieder in diese Lage zurückgeführt werden können. Es ergiebt sich für den Fall eines geraden elliptischen Cylinders, dass die Longitudinalverschiebung einfach dem Product der beiden Transversalcoordinaten, multiplicirt mit einem constanten Coëfficienten, proportional ist; die ebenen Querschnitte rechtwinklig zur Axe verwandeln sich daher durch die Torsion in windschiefe Flächen, hyperbolische Paraboloïde, deren Scheitel in die Axe des Cylinders fällt. Während Cou-

lomb für die Torsion des kreisförmigen Cylinders, wobei Elasticität er die Reaction der verschiedenen Punkte ihrem Abstand von der Axe proportional setzte, das Moment der äußeren Kräfte gleich fand dem Elasticitätscoëfficient multiplicirt mit der Torsion der Längeneinheit und dem Trägheitsmoment des Querschnitts um die Grundfläche, findet Saint-Venant für den elliptischen Cylinder, an der Stelle des letzten Factors, viermal das Product der Trägheitsmomente des Querschnitts in Beziehung auf seine beiden Axen, dividirt durch die Summe dieser Momente. Bei der Torsion des kreisförmigen Cylinders bleiben die Querschnitte eben, bei dem elliptischen Cylinder krümmen sie sich und die Neigung der Parallelfasern gegen die Querschnitte bleibt im Allgemeinen geringer, daher auch das Torsionsmoment in diesem Falle geringer ausfällt, als in jenem. Denn die Neigung des Faserelements gegen das Element der Querschnittsfläche (von Saint-Venant glissement genannt) ist ein Mass der aufzuwendenden Torsionskraft. Poncelet sogenannte gefährliche Punkt eines gewundenen Prisma's ist darum da zu suchen, wo jene Neigung am Größten ist. Bei dem elliptischen Cylinder liegen sie nicht in den Endpunkten der großen, sondern in denjenigen der kleinen Axe.

In dem Fall eines Prima's mit rechteckigem Querschnitte lassen sich die Longitudinalverschiebungen und das Torsionsmoment nur durch transcendente Reihen ausdrücken. Saint-Venant hat die Zahlenwerthe dieser Reihen für verschiedene Verhältnisse der beiden Seiten der Grundfläche berechnet, er hat ferner die Longitudinalverschiebungen, die Neigungen der Elemente, die gefährlichen Punkte und die Bedingungen, dass an denselben kein Bruch eintritt, bestimmt. Er hat Taseln berechnet und die Resultate durch Zeichnungen und Modelle versinnlicht. — Außer den genannten Aufgaben hat Saint-Venant die Torsion eines Prisma's mit vierseitiger krummliniger Basis, nämlich mit hohlen Seiten und scharfen Winkeln, ferner eines Prisma's

Elasticität fester Körper. mit kreuzförmiger Basis, die vier Arme des Kreuzes manabgerundeten Enden, behandelt. An den scharfen Kanten und hervorspringenden Rippen ist die Neigung der Faser gegen die Querschnittselemente Null oder gering. Die gefährlichen Punkte fallen immer mit den Endpunkten der kleinsten Durchmesser zusammen.

Nimmt man das Product des Elasticitätscoëfficienten mit der Torsion der Längeneinheit und dem Trägheitsmoment der Grundfläche in Beziehung auf den Mittelpunkt für das Prisma mit kreisförmiger Basis = 100, so ist das Product für die quadratische Basis = 84, für eine vierseitig krummlinige Basis (Gleichung der Curve:  $y^2+z^2-a(y^4-6y^2z^2+z^4)=1-a$ , wo a zwischen  $-\frac{1}{4}$  und  $+\frac{1}{4}$  zu nehmen ist) = 78, für den vierseitig sternförmigen Querschnitt (Gleichung der die Rippen abrundenden Curve:  $r^2-ar^4\cos 4\alpha+a'r^8\cos 8\alpha=1-a-a'$ , worin a=0.922;  $a'=\frac{1}{4}a)=54$ . Die letztere Form, welche der Biegung so erfolgreich widersteht, ist nach dem Vorhergehenden nicht stark gegen die Torsion.

Endlich hat Saint-Venant noch die Torsion von Prismen behandelt, deren Elasticität im Sinne der Länge eine andere ist, als senkrecht gegen diese Richtung, ferner die Torsion hohler Prismen und den Fall, in welchem auf die Prismen außer der Torsion noch Ziehkräfte in longitudinalem und Druckkräfte in seitlichem Sinne wirken.

La m é (1) hat folgende Aufgabe aus der Theorie der Elasticität fester Körper gelöst. Eine feste homogene Hülle ist von zwei sphärischen Flächen begrenzt; die Oberflächen sind der Einwirkung bekannter, von einem Punkt zum andern in Intensität und Richtung veränderlicher Kräfte unterworfen. Es sind die Molecularverschiebungen und Gestaltsänderungen, die Zusammenziehungen und Ausdehnungen zu bestimmen, sowie alle die elastischen Thätigkeiten,

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 145; Instit. 1853, 270.

welche die außen einwirkenden Kräfte im Innern der Hülle Elastichtet bervorrafen. Lamé verbreitet sich in einer ausführlichen Auseinandersetzung über den Nutzen, welchen die Anwendung der Polarcoordinaten ihm in seinen Untersuchungen geleistet.

Von Kirchhoff (1) ist eine neue Ableitung der Gleichungen des Gleichgewichts eines elastischen Körpers bei nicht unendlich kleinen Verschiebungen gegeben worden, und es ist derselbe zu den nämlichen Resultaten gelangt, wie früher Saint-Venant (2).

Schon früher (3) ist einer Untersuchung erwähnt wor- Blasticität den, welche Kupffer über Elasticität der Metalle angestellt hat. Es liegt jetzt eine ausführlichere Mittheilung (4) der Methoden, sowie der Resultate vor. Der genannte Physiker hat zunächst die Elasticität aus Transversalschwingungen herzuleiten gesucht, deren Menge er nicht indirect sus der Tonhöhe, sondern direct durch Zählen bestimmte, indem er sie durch am freien Ende des andererseits eingeklemmten Stabes angebrachte Gewichte hinlänglich verlangsante. Um unabhängig von der Einwirkung der Schwere m werden, liess Kupffer, nach einer von Gauss ihm angegebenen Idee, die Stäbe in verticaler Stellung schwingen, das einemal mit dem freien Ende nach Unten, wo die Schwere die Schwingungen beschleunigte, das anderemal mit dem freien Ende nach Oben, wo das Gegentheil statt-Auf die nähere Beschreibung der von Kupffer angewendeten, sehr vollkommenen Apparate und Beobachtungsmethoden kann nicht näher eingegangen werden, da Abbildungen hierzu erforderlich sein würden.

Sind t und t, die Schwingungszeiten des Stabes, wenn das freie Ende einmal nach Unten, das anderemal nach

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 762. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 125. - (8) Jahresber. f. 1851, 77. - (4) Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central, par Kupffer, année 1852, 1; Mélanges phys. et chim. I, 591; Petersb. Acad. Bull. XII, 129.

Elasticităt der Metalie. Oben gerichtet ist, T die Schwingungsdauer, wenn der Stab nur seiner elastischen Kraft, 3 wenn er bloß der Schwerkraft gehorcht, so ist

$$\frac{2}{T^3} = \frac{1}{t^3} + \frac{1}{t,^3}; \quad \frac{2}{\vartheta^3} = \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t,^2}; \quad \frac{\vartheta^2}{T^3} = \frac{t,^3 + t^3}{t,^3 - t^3}.$$

Die letzte Formel drückt das Verhältniss der elastischen Kraft zur Schwerkraft aus. Bezeichnet ferner noch a dan Breite, b die Dicke des Stabes, J das ganze Trägheitsmoment des vibrirenden Theils des Stabes nebst dem Gewicht, auf die Klemmungslinie als Drehaxe bezogen,  $\lambda$  die Länge des einfachen Pendels, welches gleiche Schwingungsdauer hat mit dem obengenannten System, vorausgesetzt, dass dasselbe frei um die Klemmungslinie schwingen könnte,  $\sigma$  die Länge eines einfachen Pendels von der Schwingungsdauer  $\vartheta$ , endlich  $\frac{1}{\delta'}$  den Elasticitätscoëfficienten der Metalle, wo  $\delta'$  die Verlängerung bedeutet der verticalen Seite eines Würfels aus dem betreffenden Metall, welcher zur Seite die Längeneinheit hat, an der oberen Basis befestigt ist, an der unteren aber durch die Gewichtseinheit ausgedehnt wird — so ist:

$$\frac{1}{\delta'} = \frac{9}{2} \cdot \frac{J}{a b^{1}} \frac{(t,^{2} + t^{2})}{(t'^{2} - t^{2})} \sqrt{\frac{\lambda}{\delta'}}.$$

Wir stellen im Folgenden einige Resultate zusammen, welche Kupffer erhielt. Außer den Werthen von d' und den spec. Gewichten s, sind noch die Verlängerungen vangegeben, welche Stäbe von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt durch Anhängen eines Kilogramms erleiden:

		$\delta' = 0^{m},0000000$ s			▼	
Gegossenes Messing	Nr.	2.	786286	8,2169	0=,0045667	
		4.	782550	8,2676	0 ,0048586	
		7.	620950	8,3089	0 ,0038518	
Gewalztes Messing		5.	588655	8,4465	0 ,0036510	
		6.	555808	8,4930	0 ,0034478	
Gehämmertes Messing		9.	569716	8,5746	0 ,0085886	
	99	1.	563857	8,5600	0 ,0034572	
	27	3.	573127	8,4970	0 ,0035547	
		8.	546481	8,6045	0 ,0088892	
Englisches Schmiedeeisen	,	8.	818786	7,6411	0 ,0019459	

					•		
		δ	$' = 0^m,00000000$	) s	▼	Elasticităt	
Englisches Schmiedeeisen	Nr.	9.	306967	7,7503	0m,0019440	der Metalle.	
Schwedisches Schmiedeeisen	,	10.	297377	7,8315	0 ,0018444		
	9	11.	298404	7,7918	0 ,0018465		
Gewalstes Bandeisen		12.	817225	7,6432	0 ,0019676		
	9	17.	316745	7,6467	0 ,0019646	,	
Eisenblech, in der Richtung				•	•	•	
der Walzung	"	2.	331510	7,6775	0 ,0022336		
senkrecht dageger		1.	860120	7,6763	0 .0020561		
Weicher gewalster Stahl	,	5.	297952	7,835	0 .0027971		
Weicher Gußstahl		6.	300623	7,833	0 .0028221		
	77	7.	297506	7,842	0 ,0027926		
Englischer Schmiedestahl	"	14.	300946	7,835	0 ,0028352		
•	,	15.	301299	7,832	0 ,0028279		
Weiches Gusseisen	,	3.	559288	7,1242	0 ,0084689		
		4.	564137	7,1302			
Platin			858438	_	0 ,0022232		
Silber			803825	_	0 ,0049857		
Gold			843180	_	0 ,0052297		
	_			_			

Kupffer bemerkt, dass nach den obigen, für das Messing gewonnenen Resultaten offenbar die Vermuthung Lagerhjelm's, dass der Elasticitätscoëfficient von der Bearbeitung des Metalls unabhängig sei, nicht gegründet sei. Die Stäbe Nr. 7, 8 und 9 waren aus derselben Masse gegossen; man sieht daher, dass der Elasticitätscoëfficient durch das Walzen und mehr noch durch das Hämmern erhöht wurde. Im Allgemeinen nahm die Elasticität mit dem spec. Gewichte zu.

Wenn l' die Entfernung der Klemmungslinie von dem Schwerpunkt des Gewichtes bedeutet, welches man am freien Ende des Stabes befestigt hat, T, die Dauer der Schwingung des horizontal gerichteten Stabes, so findet

Kupffer: 
$$\frac{1}{\delta'} = \frac{9\pi^3 J \cdot J'}{2gab^3 T_*^3} \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}}$$
.

Wenn kein Gewicht an dem freien Ende befestigt ist, verwandelt sich diese Formel in  $\frac{1}{\delta'} = \frac{\pi^2 p l^3}{g \cdot a \cdot b^3 T_i^3} \cdot \sqrt{\frac{d}{\lambda}}$ , worin 1 die Länge des vibrirenden Theiles des Stabes, p das Gewicht desselben bedeutet. Um die Formeln einem cylindrischen Stabe anzupassen, braucht man nur  $\frac{8}{2\pi \rho^4}$  an die Stelle von  $\frac{9}{3a \cdot b^3}$  zu setzen, so dass also:

$$\frac{1}{\delta'} = \frac{8 J}{2 \pi \varrho^4} \frac{(t,^2 + t^2)}{(t,^2 - t^2)} \sqrt{\frac{\lambda}{\sigma}}.$$

Blasticităt der Metalle.

```
Die mit Drähten angestellten Versuche ergaben für :
```

 Messingdraht
  $\rho$  = 0,079852
  $\delta'$  = 0,0000000586168

 Eisendraht Nr. 3
  $\rho$  = 0,1138
  $\delta'$  = 0,0000000322868

 Eisendraht Nr. 2
  $\rho$  = 0,080992
  $\delta'$  = 0,0000000336845

 Spec. Gew.
 = 7,5326.

Auch aus der Messung der Biegung von an dem einen Ende oder in der Mitte eingeklemmten prismatischen oder cylindrischen Stäben, die entweder nur durch ihr eigenes Gewicht oder durch außerdem an den freien Enden angebrachte Belastung aus der horizontalen Lage gezogen wurden, hat Kupffer (1) den Elasticitätscoëfficienten der angewendeten Metalle abgeleitet. Die Neigung der Tangente an das freie Ende der Biegungscurve wurde mittelst eines Fernrohrs mit beleuchtetem Fadenkreuz gemessen. freien Enden waren normal gegen die Axe der Stäbe ebene Spiegel angebracht, in welchen man durch gehöriges Einstellen des Fernrohrs das Bild des Fadenkreuzes, mit diesem selbst zur Deckung gebracht, erblicken konnte. Dann hatte die optische Axe des Fernrohrs die nämliche Neigung, wie die gedachte Tangente. - Außer den Zahlenresultaten hat Kupffer mehrere allgemeinere Beziehungen durch das Experiment entweder erhalten oder bestätigt. 1) Bezeichnet L den horizontalen Abstand des Anhängepunkts der Gewichte von dem Klemmpunkte des Stabes, d die Biegungsordinate am Ende,  $\varphi$  den erwähnten Neigungswinkel, so ist  $d = 1 L \tan \varphi$ . Wenn dieses Gesetz für alle Punkte der elastischen Curve richtig ist, so findet man als deren Gleichung durch eine einfache Integrirung: y3 = ax3, die kubische Parabel mit dem Parameter a =  $\frac{L^3}{43}$ . 2) Die Biegungswinkel  $\varphi$  sind den Momenten der Belastung p proportional, also  $\varphi = c \cdot L \cdot p$ , we ceine Constante ist. 3) Wenn man mit l die Länge des Stabes zwischen Aufhängepunkt der Belastung und Klemmpunkt bezeichnet, so findet man, dass 🧖 für jede Länge und Belastung eine

<sup>(1)</sup> Petersb. Acad. Bull. XII, 161; Mélanges phys. et chim. I, 641.

cornstante Grösse ist. Da für kleine Werthe von  $\varphi$ , z. B. Elasticität vom 1 Minute, 1 = L ist, so giebt die Gleichung von Nr. 1: d =  $\frac{1}{2}$  l.  $\varphi$ . tang 1' oder  $\frac{\varphi l}{d}$  = 5156,6. 4) Bezeichnet man mit d die lineare Ausdehnung eines Drahtes, dessen Lange und Radius der Einheit gleich sind, durch die Gewichtseinheit, so hat man  $\delta = \frac{1}{2} \varrho^4 \cdot \frac{\varphi \tan \frac{1}{2}}{1 \cdot L \cdot p}$ , für einen Draht von dem Radius Q. Bezeichnet ferner d' die lineare. durch die Gewichtseinheit hervorgebrachte Ausdehnung der Seite eines Würfels, dessen Seite der Einheit gleich ist, so ist für einen prismatischen Stab von der Breite a und der Dicke b:  $d' = \frac{1}{4} ab^3 \cdot \frac{\varphi \tan \frac{1}{1}}{1 \cdot L \cdot p}$ . Es folgen hier einige Zahlenwerthe, zu welchen Kupffer bei diesen Versuchen gelangte:

Prismatischer Stab von Stahl Nr. 5:  $\delta' = 0,0000000296020$ Nr. 6 :  $\delta' = 0,0000000301050$ .  $\delta' = 0,0000000358600$  $\delta' = 0,0000000592918$ Messingdraht Eisendraht Nr. 8  $\delta' = 0.0000000329270$ 

Die prismatischen Stäbe geben durch Biegung sehr na he die nämlichen Resultate, wie durch Transversalschwingen. Bei den Drähten giebt die Biegung etwas größere erthe. Kupffer bemerkt, die Ursache dieses Unterschiedes sei vielleicht der Umstand, dass die Transversal-\* wingungen der Drähte nicht in einer Ebene, sondern conisch erfolgen, und darum von etwas kürzerer Dauer sind.

Phillips (1) hat die Probleme des Stosses mit Rück
Rück
Rörper. t auf Reibung und unter der ganz allgemeinen Vor-Stofses sich ändert, gelöst.

Reusch (2) hat durch Versuch und Rechnung die wiebt und Be ummen Oberflächen von Flüssigkeiten verschiedenen spe- tropporter. Eischen Gewichts untersucht, welche übereinander in ein oberfasse

kelten.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1038; Instit. 1853, 207. — (2) Pogg. DR. LXXXIX, 468.

Oberstanden um eine verticale Drehaxe rotirendes cylindrisches Gests gegossen sind, an dessen Wände sie eine ungleiche A häsion besitzen, so dass sie in ungleichem Grade sich der Umdrehung betheiligen. Hat man z. B. Alkohol a Oel gegossen, so höhlt sich schon bei langsamem Drehe das Oel sehr merklich, während die Oberfläche des Alke hols beinahe eben bleibt. Hält man rasch an, so geht d Höhlung des Oels durch die Ebene in eine Wölbung übe welche dann auch verschwindet. Giesst man Oel Wasser in einem Glascylinder und beginnt langsam 1 drehen, so höhlt sich die freie Oberfläche des Oels rasc während die Trennungsfläche von Wasser und Oel sie nach Oben wölbt. Bei fortgesetztem Drehen reisst die 1 concave Oellinse in der Mitte zu einem vielzackigen Ster - Um die Gleichungen der freien Oberflächen und Tre nungsflächen zu gewinnen, nimmt Reusch drei verschi dene Fälle an: 1) Die untere Flüssigkeit von der Dich s rotirt mit der Winkelgeschwindigkeit w, die obere ve der Dichte s' ruht. Die Gleichung eines Meridians d Trennungsfläche:  $y^2 = \frac{s-s'}{s} \cdot \frac{g}{w^2} \cdot z$  gehört einem na Oben concaven Paraboloïde an. 2) Die obere Flüssigke von der Dichte s' rotirt mit der Winkelgeschwindigkeit w die untere von der Dichte s ruht. Die Meridiangleichung der freien Oberfläche und der Trennungsfläche sind :

$$y^2 = \frac{2g}{w^3} \cdot z' \qquad \qquad y^2 = 2 \, \frac{s-s'}{s'} \cdot \frac{g}{w_s^3} \cdot z$$

Letztere gehört einem nach Oben convexen Paraboloïd s 3) Beide Flüssigkeiten rotiren mit verschiedenen Winke geschwindigkeiten w und w,. Man erhält als Gleichung d Meridiancurve der Trennungsfläche:  $y^2 = 2 g \cdot \frac{s - s'}{sw^2 - s'w^2}$ . wo die Abscissen z im Sinne der Schwere gezählt sin Diese paraboloïdische Fläche kann ihre Axe nach Unt oder nach Oben kehren. Sie geht in eine Ebene über, wer  $w: w_{\bullet} = \sqrt{s'}: \sqrt{s}$ 

Seyffer (1) beschreibt einen Apparat, welchen er zur Anstellung der Plateau'schen Versuche mit rotirenden Oelmassen sehr geeignet gefunden.

Von den mathematischen Entwickelungen, welche Challis über die Principien der Hydrodynamik gegeben (2), ist der Schluss (3) erschienen.

In einer andern Arbeit hat Challis (4) seine Grundgleichungen zur Lösung einiger Probleme der Hydrodynamik angewendet.

Boileau (5) hat seine practisch-hydraulischen Ar- Hydraulik. beiten (6) beendigt und die Resultate in einem besonderen Werke zusammengestellt. Er giebt eine kurze Uebersicht über die in früheren Sitzungsberichten der französischen Academie noch nicht erwähnten Ergebnisse.

A. J. Robertson (7) hat im Anschluss an frühere ähnliche Arbeiten (8) neue Entwickelungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von ihm sogenannter Translationsund oscillirender Wellen gegeben.

Um die Verdichtung von Gasen an der Oberfläche star- gleichige-wicht und Berer Körper zu untersuchen, haben Jamin und Ber-wegung gutrand (9) Glasballons mit den starren Substanzen in Pul- verdi verform gefüllt, und in diese, nachdem sie auf das Sorg- an starren fältigste ausgepumpt waren, nach einander gleiche Gasvolumina eingebracht. Das mit dem Ballon in Verbindung stehende Manometer hätte eine mit der Anzahl der eingefüllten Gasvolume gleichmässig fortschreitende Zunahme des Druckes anzeigen müssen; allein in Folge der an der sußerordentlich großen Oberfläche des Pulvers eintretenden Gasverdichtung ergab sich eine geringere Zunahme der

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 573. — (2) Jahresber. f. 1849, 64; f.1851, 83; f. 1852, 91. — (3) Phil. Mag. [4] V, 86. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 338. - (5) Compt. rend. XXXVII, 848. - (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 64. -(7) Phil. Mag. [4] V, 133; Instit. 1853, 152. — (8) Jahresber. f. 1850, 92; f. 1851, 86. — (9) Compt rand. XXXVI, 994; Arch. ph. nat. XXIV, 150; Phil. Mag. [4] VI, 156; Dingl. pol. J. CXXVIII, 461; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 137; Pharm. Centr. 1853, 481.

von Gasen an starren Körpern.

Verdichtung Spannung. Der Unterschied war am Geringsten beim Wasserstoffgase, größer bei der atmosphärischen Luft, am Größten bei der Kohlensäure. Der freie Raum eines Ballons betrug 590 Kubikcentimeter; es drangen aber unter dem atmosphärischen Druck ein: Wasserstoffgas: 595cc; Luft: 602°; Kohlensäure: 645°. Dass diese Zahlen noch zu klein sein müssen, da man die Leere durch Auspumpen niemals bis zur wirklichen Wirkungsgrenze der Luftpumpe herstellen konnte, zeigt sich sehr deutlich in zwei aufeinander folgenden, mit Kohlensäure angestellten Beobachtungsreihen, zwischen welchen der Ballon so weit als möglich ausgepumpt wurde. Der Raumgehalt des Ballons, nach den beim Einfüllen gleicher Volumina eintretenden Barometerständen berechnet, ergab sich wie folgt :

> in der ersten Reihe: 721, 636, 629, 627, 622 Cubikcentimeter, in der zweiten Reihe: 644, 630, 621, 620, 616 Man sieht deutlich, dass die pulverförmige Substanz von dem in der ersten Reihe eingefüllten Gase, trotz alles Auspumpens, einen beträchtlichen Theil zurückgehalten hatte.

> Die oben genannten Physiker empfehlen noch einen Versuch, welcher eben so leicht anzustellen sei, als er die gedachte Absorptions- oder Verdichtungswirkung in augenfälliger Weise zeige. Feiner Glasstaub oder Zinkweiss wird in einem Mörser mit luftfreiem Wasser gemischt und mit der klaren, von Luftblasen freien Mischung wird ein Glaskolben mit langem Halse bis zu zwei Drittel der Kugel gefüllt. Nach kurzer Zeit hat sich das Pulver zu Boden gesetzt und eine Schichte klaren Wassers schwimmt darauf. Wenn man nun den Kolben unter die Glocke der Luftpumpe bringt und auspumpt, so füllt das Wasser die ganze Kugel aus und steigt in den Hals des Kolbens, ohne dass eine Luftblase zum Vorschein kommt. Es sinkt mit heftigem Stosse zurück, wenn man die Luft durch den geöffneten Hahn wieder zutreten lässt. Setzt man aber das Auspumpen so weit als möglich fort, so erscheinen zahlreiche Luftblasen, welche durch den Hals des Kolbens entweichen.

Magnus (1) ist durch die eben mitgetheilte Publica- verdichtung tion veranlasst worden, die Resultate von Versuchen be- an starren Egypten. kannt zu machen, durch welche er nicht nur die Verdichtung von Gasen an glatten Oberflächen im Allgemeinen uchgewiesen, sondern auch die Größe des auf der Einheit der Oberfläche verdichteten Gasgewichtes bestimmt hat. Seine Methode gründete sich auf das ihm eigenthümliche Verfahren (2), den Ausdehnungscoëfficienten der Gase durch die Wärme zu messen. Er wandte dabei einmal ein Glasgefäls von 20<sup>mm</sup> Durchmesser und 250<sup>mm</sup> Länge an, das anderemal aber ein ähnliches Gefäs, worin sich 250 Glasstäbe von gleicher Länge wie das Gefäss und von 1 Milim. Durchmesser befanden. Magnus berechnet, dass auf gleiche Luftmengen die Oberflächen in beiden Fällen sich wie 1:36 verhielten. Die beiden Gefässe wurden immer nebeneinander angewendet und gleichzeitig gefüllt, indem der Gasstrom beide nacheinander durchlief.

Schweflige Säure gab zwischen 0° und 100° folgende Ausdehnungscoëfficienten:

ohne Glasstäbe mit Glasstäben 0,3822 0,3896

so dafs, wenn  $\frac{1}{n}$  den aliquoten Antheil des bei 0° an den Glasstäben verdichteten Gases bezeichnet, aus der Gleichung  $\left(1+\frac{1}{n}\right)1,3822=1,3896$  gefunden wird:  $\frac{1}{n}=0,00535$ . Aus dem Gesammtvolum der Luft in der mit Glasstäben gefüllten Röhre (29447 Cubikmillimeter) und der Oberfläche der Stäbe (196704 Quadratmillimeter) ergiebt sich, wenn die Gasverdichtung bei 100° als verschwindend angenommen wird, dafs bei 0° auf 1 Quadratmillimeter Fläche 0,0008 Cubikmillimeter schwefliger Säure verdichtet waren.

Berl. Acad. Ber. 1858, 878; Pogg. Ann. LXXXIX, 604; Pharm. Centr. 1858, 520; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 189; Ann. ch. phys.
 XXXIX, 844; Arch. ph. nat. XXIV, 154; Instit. 1858, 860; Phil. Mag.
 VI, 884. — (2) Pogg. Ann. LV, 1.

Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

In einem zweiten vergleichenden Versuch brachte Magnus an die Stelle der Glasstäbe 7 Gramm Platinschwamm, welcher vor der Füllung des Gefäses mit schwefliger Säure glühend im Wasserstoffstrome erhalten und dadurch von aller anhängenden Luft gereinigt war. Die Ausdehnungscoöfficienten waren

Ohne Platinschwamm
Schweflige Säure
O,3832
Mit Platinschwamm
0,3922

also  $\frac{1}{n} = 0,0064$ . Da jene 7 Gramme einen Raum von etwa 1,75 Cubikcentimeter einnahmen, so hatte hiernach der Schwamm etwa 1 seines Volums an schwefliger Säure condensirt, während Kohle nach Th. v. Saussure's Versuchen etwa ihr 65faches Volum verdichtet. Henry'sche Gesetz der Proportionalität zwischen der Menge des verdichteten Gases und dem Druck, worunter es steht, unter den angeführten Umständen allgemein anwendbar, so wäre die Verschiedenheit der Verdichtungsmengen durch verschiedene starre Körper nur durch die ungleiche Größe der verdichtenden Oberflächen bedingt, und es wäre die Oberfläche des Platinschwamms folglich 195 mal kleiner, als die eines gleichen Volums Kohle. Nach Magnus ist aber das Henry'sche Gesetz auch für die Absorption von Kohlensäure durch Wasser nicht vollkommen genau. Der genannte Forscher gedenkt den Beweis zu führen, dass die Quantität der Absorption zum Theil wenigstens durch eine Art chemischer Anziehung bedingt ist. Er beabsichtigt ferner die Absorption noch anderer Gase als der schwefligen Säure unter den oben beschriebenen Umständen zu untersuchen.

Ausfluft von Gasen.

Hendricks (1) hat kritische Bemerkungen zu der Arbeit von Blake (2) über den Aussluss von Gasen mitgetheilt, auf welche letzterer (3) geantwortet hat. Die Discussion ist ohne wissenschaftliches Interesse.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 378. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 146; f. 1851, 91. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 80.

L. u. A. Bréton (1) haben an der doppeltwirkenden Lungumpe. Lungftpumpe einen Mechanismus angebracht, durch welchen dass Oeffnen und Schließen der Ventile mit besonderer Pracision besorgt werden soll. Seguier (2) hat sich als Berichterstatter der franz. Academie günstig über die neue Verbesserung ausgesprochen. Ueber eine andere Luftpurpenconstruction Bréton's hat Schrötter (3) Mittheilurngen gemacht.

Bourdon (4) hat Mittheilungen über von ihm con-Manometer.

struirte Manometer und Barometer gemacht. Es sind an denselben Röhren mit nicht kreisförmigem Querschnitte verwendet. Clair (5) hat eine neue Art von Indicator construirt, ein Manometer, welches den in einem Apparat mit Kolbenbewegung veränderlichen Druck registrirt.

Von C. Brunner (6) ist die Beschreibung einer neuen Einrichtung des abgekürzten Barometers mitgetheilt Worden.

Wie man das Pendel angewendet hat, um durch seinen Barometerder Temperatur sich ändernden Einfluss auf den Gang
einer Uhr die Abweichungen des Temperaturmittels längerezeiträume von einer bestimmten Normaltemperatur zu
gistriren, so hat Rankine (7) ein mit einem Pendel verndenes Barometer zur Registrirung des Barometerstandes
rgeschlagen. Es unterscheidet sich dasselbe von dem
f der großen Ausstellung von 1851 aufgestellten Baroeterpendel von Hall dadurch, das es eine centrifugale
er conische Bewegung hat, während in dem Hall'schen
strument das Quecksilber des in einer Ebene hin- und
rgehenden Barometers steten Schwankungen unterworfen
ar. Rankine giebt für die Benutzung seines Barometer-

(1) Compt. rend. XXXVI, 587. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1068; stit. 1858, 219. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 528. — (4) Compt. rend. XXXVII, 656. — (5) Compt. rend. XXXVII, 745; Instit. 1858, 396. — (6) Berner Mittheil., October 1853, Nr. 299, S. 273; Pogg. Ann. CI, 585. — (7) Phil. Mag. [4] VI, 432; im Ausz. Instit. 1854, 34.

Barometer pendel. pendels die folgenden Formeln, bezüglich deren Entwickelung auf den Anhang der Abhandlung selbst verwiesen werden muß. Wenn für den Normalzustand des Pendels  $\gamma_0$  den Abstand des Schwerpunkts vom Aufhängepunkt,  $\lambda_0$  die entsprechende einfache Pendellänge,  $F_0$  den Abstand des Aufhängepunkts vom tiefsten Punkt der Axenlinie der Heberröhre,  $L_0$  die ganze Länge der Quecksilbersäule in beiden Schenkeln, in der Axenlinie gemessen,  $H_0$  den Unterschied der Längen in beiden Schenkeln oder die schiefe Höhe der Barometersäule,  $h_0$  endlich die ganze Länge einer Quecksilbersäule von dem Querschnitt der Heberröhre und gleich dem Gewicht des ganzen Pendels bedeutet, so ist die Abweichung des Quadrats der schiefen Barometerhöhe durch folgende Gleichung mit der Abweichung von der mittleren Länge des einfachen Pendels verbunden

$$\Delta H^2 = \frac{4 l_0 \gamma_0 \Delta \lambda}{\lambda_0 + \Delta \lambda - 2 F_0 + L_0} (1).$$

Machte das Pendel im normalen Zustand no Umläufe in einer gegebenen Zeit, dagegen in Wirklichkeit  $n_0 + \Delta n$ Umläufe, so ist  $\Delta \lambda = -2 \frac{\lambda_0}{n_0} \Delta n$  (2). Hat man aus den Gleichungen (1) und (2)  $\Delta H^2$  berechnet, so findet man das Mittel der Quadrate der schiefen Barometerhöhen während der Periode der Registrirung:  $M(H^2) = H_0^2 + \Delta H^2$ , so dass die Quadratwurzel aus der rechten Seite als erste Annäherung an den mittleren Werth der schiefen Barometerhöhe gelten kann. — Wenn M(h) das Mittel bezeichnet der auf- und abwärtsgehenden Barometerschwankungen gegen jenes erste genäherte Mittel, welche Schwankungen mit einem andern Instrumente gemessen sind, so erhält man als zweite Näherung  $M(H) = \sqrt{M(H^2) - \frac{1}{4}(M h)^2}$ und dieser Werth ist noch wegen der Schiefe und wegen der Centrifugalkraft zu corrigiren. Ist a der Winkel des Pendels mit der Verticalen, T die mittlere Zeit eines Umschwungs, so ist endlich

$$M(H') = M(H) \left\{ \cos \alpha + \frac{2 \pi^2 \sin^2 \alpha}{g T^2} (2 F - L) \right\}.$$



Plana (1) hat mathematische Entwickelungen über die Physik der Gestalt der Erde und über das Gleichgewicht eines flüs- Gestalt und sigen Ellipsoïds mit drei ungleichen Axen mitgetheilt. dem er das Abplattungsverhältnifs gleich sås annimmt, findet er (2) die mittlere Dichte der Erde = 5,44, bei der Annahme, dass die mittlere Dichte der oberen Erdkruste und des Meeres zusammengenommen gleich 1,6 sei, wie diess in Humbold t's Kosmos angegeben ist. Jene mittlere Dichte weicht nicht bedeutend von derjenigen ab, welche Reich (3) in seinen neueren Versuchsreihen gefunden hat; während La place (4) mittelst der Formel:  $\delta = (\delta) (1 + 2,349 (1-a))$ , worin (d) die Dichte an der Erdoberfläche, a den Halbmesser irgend einer Erdschichte, & deren Dichte bedeutet, die mittlere Dichte gleich 4,764 gefunden hatte.

Erler (5) theilt die Beschreibung eines Apparates zur Beweiß für Veranschaulichung des Beweises von Foucault für die der Berde. Umdrehung der Erde mit und bemerkt dabei, dass dieser Apparat so gut wie identisch sei mit demjenigen, welchen Silvestre (6) der Pariser Academie vorlegte, und dessen in diesen Berichten früher erwähnt wurde. - Einige kritische Bemerkungen über die im vorjährigen Berichte erwähnten Ansichten von Quet (7) bezüglich Foucault's Gyroscop sind von Person (8) gemacht worden. — Hädenkamp (9) hat die Gleichungen der Bewegung eines Pendels auf der sich um ihre Axe drehenden Erde entwickelt. -Von Zante deschi (10) sind zwei Abhandlungen, eine von

<sup>(1)</sup> Astronomische Nachrichten XXXVI, 149. — (2) Edinb. phil. J. LV, 152. — (3) Jahresber. f. 1851, 92. — (4) Mécanique céleste, Tome V, livre XI. - (5) Pogg. Ann LXXXVIII, 475. - (6) Jahresber. f. 1851, 102. - (7) Jahresber. f. 1852, 103; die Arbeiten von Quet sind ausfabrlicher mitgetheilt in Liouville, Journ. des mathém. pures et ap-Pliquées, XVIII, 213. — (8) Compt. rend. XXXVI, 777; Instit. 1853, 147. - (9) Grunert's Archiv der Mathematik und Physik, XX, 238. --(10) Documenti risguardanti le varie accelerazioni o ritardazioni dei gravi, le oscillazioni dei pendoli, e la inclinazione del plano di rotazione del giroscopio, publicati nel Luglio 1853 a cura del professore Francesco Zantedeschi (Separatabdruck).

Beweis für dem Marchese G. Poleni aus dem Jahre 1711, die andere drehung der von J. M. Poleni, aus dem Jahre 1743, neu herausgegeben worden, welche sich mit dem Einfluss der Bewegung der Erde auf die Wirkungen der Schwerkraft beschäftiger und von welchen die letztere den Gedanken des Foucault. schen Versuchs bereits ausgesprochen enthält.

der Rota

Hädenkamp (1) hat, ausgehend von Poisson's For-\*Honsare der meln, eine analytische Entwickelung der Aenderungen gegeben, welche die Richtung der Rotationsaxe der Erde in Länge und Breite erleidet durch Ortsveränderungen fester Massen auf der Erdoberfläche, wie sie durch Flusschwemmung und Gebirgshebung veranlasst werden. Er findet für den Transport von n Cubikmeilen Masse von der Dichte 2,5 aus einer Stelle von der Länge λ' und Breite β' zu einem Orte von der Länge \(\lambda\) und Breite \(\beta\) die ganze Verrückung der Rotationsaxe in Bogensecunden:

$$\delta = 0^{\prime\prime},0134$$
. n  $\left\{\sin 2\beta - \sin 2\beta^{\prime}\cos(\lambda^{\prime} - \lambda)\right\}$ 

Durch den Rhein, welcher in 5000 Jahren etwa 1 Cubikmeile in die Nordsee führt, würde die freie Axe der Erde in dieser Zeit eine Verrückung von 0",002 erleiden. Die drei größten Flüsse Asiens: Ob, Jenisei und Lena, führen in 500 Jahren etwa 7,4 Cubikmeilen ins Eismeer, was einer Axenänderung von 0".05 entspricht. - Aus anderen Formeln berechnet Hädenkamp den Einflus einer verticalen Massenverschiebung. Wenn die zwischen dem 28. und 40 Breitegrade gelegenen Hochgebirge Asiens zu 10000 Cubikmeilen gerechnet werden, so müste eine mittlere Verschiebung dieser Massen von 3 Meilen angenommen werden, went die Rotationsaxe der Erde um 1 Bogensecunde aus ihrer Richtung gelenkt werden sollte.

Wasserwellen.

Th. Stevenson (2) hat seiner Formel über das Anwach. sen der Wasserwellen auf offener See (3) eine andere über

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 342. — (2) Edinb. phil. J. LIV, 378. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1852, 107.

Abnahme der Wellenhöhe im Innern eines Hafens sugefügt und giebt an, dass dieselbe mit vielen von ihm angestellten Beobachtungen gut übereinstimme.

Maxwell Lyte (1) hat eine neue Form von Meeres-Meer sonden vorgeschlagen. Die Stärke der Compression einer Spiralfeder, hervorgebracht durch den auf einen wasserdicht schließenden Kolben wirkenden Druck des Meereswassers, wird durch Verschiebung eines Index durch eine mit dem Kolben verbundene Stange gemessen. Der Abhandlung ist eine bildliche Darstellung beigegeben.

Regen-

J. Straton (2) hat zahlreiche vergleichende Beobachungen mit Regenmessern von verschiedenen Formen und Größen, sowie in verschiedener Art der Aufstellung angestellt und gefunden, dass die einfachste Form, eine Glasröhre mit anderthalb Zoll weiter Auffangöffnung, die zweckmässigste ist. Viel weitere Gefäße ergaben regelmäßig eine zu geringe Regenmenge. Wurde die Mündung des Regenmessers im Niveau mit dem Boden aufgestellt, so sel die Regenmenge immer zu groß aus, weil der zur Seite niederfallende und vom Boden zurückspritzende Regen zum Theil in das Instrument gelangte. Auf Wiesenland war diese Wirkung am Geringsten, etwas stärker auf Sand, am Stärksten auf festem, steinigem Boden. Straton fand, dass eine Höhe der Auffangöffnung von 20 Zoll über dem Boden die Beobachtungen vor jener Fehlerquelle sicher stellte

A. Erman (3) hat eine gediegene Untersuchung über Höhenmenberometrische Nivellements, über die Mittel, denselben Zu-Barometer. verlässigkeit zu geben, und über die Grenzen, innerhalb "elcher diese Zuverlässigkeit zu erreichen ist, publicirt. -Zunächst macht Erman auf die Unrichtigkeit der noch mer sehr verbreiteten Ansicht aufmerksam, als ob aus den barometrischen Jahresmitteln zweier Orte ihr Höhen-

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 844; Instit. 1858, 444. — (2) Edinb. phil. J. LV. 36. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 260 u. 887.

Höhenmes- unterschied mit Sicherheit abgeleitet werden könne. E Barometer. würde diess voraussetzen, das in der Oberfläche des Mee res die mittleren Werthe des Luftdrucks überall dieselbe seien: man müsste ferner zeigen können, dass die nach mitt leren Barometerständen und unter Voraussetzung der Hori zontalität der Schichten gleichen Druckes berechneten Hö henunterschiede mit trigonometrisch gemessenen übereinstim men; endlich müsste man überzeugt sein können, dass di Luft an jedem Orte nur Bewegungen von einjähriger Pe riode besitze und in der That um einen durchschnittliche Ruhezustand schwanke. In den drei genannten Beziehun gen habe aber die Erfahrung bereits unzweideutig da Gegentheil bewiesen. - Der Luftdruck am Aequator wir von dem an den Polargrenzen der Passatgürtel um 4 bi 5 Millimeter übertroffen; auffallend niedrige Barometerständ sind am Kap Horn und von Erman selbst am Ochozkische Meere beobachtet worden. Bei gleicher Breite sind die mittle ren Barometerstände auf dem großen Ocean etwa 3 Millimete kleiner, als auf dem Atlantischen Meere. Die Vergleichung barometrischer und trigonometrischer Nivellirungen von Berli gegen die Ostsee, des Schwarzen Meeres gegen das Kas pische, haben sehr beträchtliche Unterschiede ergeben. I dem letzteren Falle folgte aus der barometrischen Messun eine Höhe von 256 Par. Fuss des Schwarzen Meeres übe dem Kaspischen; die Triangulation ergab nur 95 Fuß Das Luftmeer ist so gut wie die Oceane, welche die Lände bespülen, von stetigen Strömungen durchzogen, welche verbunden mit den von ihnen erzeugten Stauungen, de Luftdruck an der Meeresfläche mannichfach modificiren Was in dieser Beziehung für die Polargrenzen der Passat längst bewiesen ist, gilt auch für höhere Breiten, wo kaun ein Ort zu finden ist, welcher nicht eine vorherrschend Windrichtung hätte, welche sich schon in der Neigung de freistehenden Bäume gegen die Verticale verräth. Dies Eigenthümlichkeit der Atmosphäre ist aber auf die baro metrischen Messungen von zweifachem Einflus, insofers

erstens die Niveauflächen gleichen Druckes keineswegs Höhenmeshorizontal, sondern im Allgemeinen geneigt sind, und ferner Barometer. der Unterschied der Barometerstände zweier in derselben Verticale gelegenen Punkte nicht in aller Strenge dem Gewichte der zwischen ihnen gelegenen Luftschichte proportional zu setzen ist. Erman ist der Ansicht, dass der zweite Umstand, welchen man vorerst nicht in Rechnung nehmen vermag, von geringerer Erheblichkeit sei: dass aber die Bestimmung der Neigung der Niveauschichten über einem Terrain zu der Zeit, in welcher barometrische Nivellements auf demselben ausgeführt werden, wenn einige Genauigkeit erreicht werden solle, unerlässlich sei. von Bessel (1) vor längerer Zeit bekannt gemachte Methode barometrischer Nivellements trägt zwar der momentanen Störung in der Horizontalität der Niveauschichten Rechnung, setzt aber voraus, dass der wahre Höhenunterschied der das Operationsterrain umgebenden Normalstationen aus dem mittleren Luftdruck an denselben zu berechnen sei, so dass somit die dauernde oder mittlere Abweichung der Niveauschichten von der horizontalen Lage micht in Anschlag gebracht ist.

Es leuchtet ein, dass man zu den von Erman für die Genauigkeit barometrischer Nivellements geforderten Bedingungen nur gelangen kann, wenn das Terrain eine Insel oder Halbinsel ist, an deren Meeresrande die stationären Instrumente aufgestellt sind, oder wenn solche Stationen auf trigonometrischem Wege in hinlänglicher Zahl gegen Meer und gegen einander festgelegt sind. Auch für die meteorologischen Stationen ist eine solche unzweideutige Höhenbestimmung unerlässlich, wenn die barometrischen Beobachtungen an denselben nicht nur die Aenderungen des Luftdruckes an Einem Orte, sondern durch Combination der Beobachtungsreihen verschiedener Stationen eine

<sup>(1)</sup> Schumacher's astron. Nachrichten Bd. XII, Nr. 279 u. Bd. XV, Nr. 856.

Bestimmung der Aenderungen ergeben soller Barometer. welche in der Neigung der Niveauschichten erfolgen. Be dem Mangel an geometrischen Höhenbestimmungen, wi er noch vor Kurzem bestand, war die Erweiterung unsere Wissens über die mittlere Lage der Niveauflächen und di Aenderungen derselben fast nur von Schiffsbeobachtunge zu erwarten. Allein durch die trigonometrischen Nivelle ments der Eisenbahnlinien in Europa und Amerika hat sich dieser Zustand rasch geändert. In den Ländergebieten von Mittelländischen Meere bis Schottland und von der Bretagn bis Moskau, ferner zwischen dem 30. und 50. Grad der Breit von den Küsten des Atlantischen Oceans bis St. Louis an Mississippi, vielleicht bald bis an den großen Ocean be San Francisco, genügt es zur Feststellung des Abstande eines Barometers vom Meeresniveau, die Höhe desselber über den zunächst gelegenen Schienen einer Eisenbahn Wenn man nach den Ergebnissen der Nivelle ments an den preussischen Bahnen - welche z. B. die Höh eines Berliner Bahnhofs längs der Berlin - Kölner um Belgischen Bahn einerseits, längs der nach Hamburg und de nach Stettin führenden Linie andererseits, nur innerhall Eines Fusses verschieden ergaben —, schließen darf, so wir man auf dem angedeuteten Wege alle nur wünschenswerth Genauigkeit erreichen. Wenn daher die zahlreichen me teorologischen Stationen auf diese Weise festgelegt werden wenn nur mit verglichenen, zu absoluten Messungen ge eigneten tragbaren Barometern beobachtet wird und di Beobachtungen dann auf die Niveauflächen bezogen werder wie sie zur Beobachtungszeit gerade lagen, so wird ma nach Erman's Ansicht gute Resultate der barometrischen Nivellements erwarten können.

> Der genannte Forscher theilt die Resultate und nöthi gen Einzelheiten eines ersten Versuchs dieser Art mit bei dem er das tragbare Barometer in den Zwischenzeiter seiner Vergleichung mit fünf von den sechs zu correspon direnden Beobachtungen benutzten stationären Instrumenten

(Magdeburg, Halle, Halberstadt, Clausthal, Göttingen, Höhenmes-aung mit dem Ilsenburg) auch zu Ablesungen an Punkten unbekannter Barometer. Höhe anwandte, und die Rechnung zur Bestimmung dieser Höhen sowohl, als auch der Lagen ausführte, welche die Oberflächen gleichen Luftdrucks über einem Theile von Norddeutschland in 85 Momenten eines 10tägigen Zeitraums besaßen. - Auf die Einzelheiten dieser Arbeit näher einzugehen gestattet uns der Raum nicht; es möge daher genügen, auf die allgemeinen Gesichtspunkte dieser interessanten Untersuchung aufmerksam gemacht zu haben.

Dove (1) hat eine Uebersicht der jährlichen Aende- Druck der Atmosphäre. rungen des barometrischen Drucks in den verschiedenen Theilen der Erde gegeben.

Welsh (2) hat die Resultate einiger Messungen be- Beubachkannt gemacht, welche bei Luftfahrten am 17. August, Lunffahrten. 26. August, 21. October und 10. November 1852 mit dem Barometer, Thermometer und Psychrometer angestellt wurden. Die Temperatur nahm jedesmal bis zu einer gewissen Höhe hin mit ziemlicher Regelmässigkeit ab, blieb dann eine gewisse Strecke hin stationär oder stieg selbst um ein Geringes, und nahm alsdann aufs Neue in regelmässiger Weise ab, wiewohl langsamer, als in geringerer Höhe. Bei drei der angeführten Luftfahrten war die Unterbrechung der regelmässigen Abnahme der Temperatur mit einem beträchtlichen und raschen Sinken des Thaupunkts ver-Die mittlere Abnahme der Temperatur betrug

```
am 17. August von 160,3 Meter,

26. " " 159,6
21. October " 160,0
10. November " 171,8
```

überhaupt 1º C. für eine Höhenzunahme

Diese Mittel stimmen mit früheren Beobachtungen gut therein. Gay-Lussac hatte am 16. September 1804 eine Chahme von 1º auf 175 Meter, Saussure in den Alpen

<sup>(1)</sup> Edinb. phil. J. LV, 128. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 146; Instit. 1 8-51, 882.

dieselbe Abnahme im Sommer auf 156, im Winter auf 184 tungen bei Lufffahrten. Meter gefunden.

Dumas (1) hat Bericht über eine von Launoy angestellte Luftfahrt erstattet. Die Resultate beschränken sich auf die Constatirung sehr verschieden gerichteter Luftströme und sehr plötzlicher Temperaturänderungen in verschiedenen Schichten der Atmosphäre.

Anemo graphie.

Du Moncel (2) beschreibt eine am electrischen Anemographen (3) angebrachte Verbesserung, welche dieses Instrument geeignet macht, die Summe der Zeiten, während welcher jeder einzelne Wind innerhalb 50 Tagen geweht hat, sowie die mittlere Geschwindigkeit jedes Windes anzugeben. Ferner beschreibt derselbe Physiker ein neues electrisches Anemoscop (4).

Töne beim Ausfliefsen

Von dem nunmehr ebenfalls verstorbenen N. Savart wurde der französischen Academie eine hinterlassene Abhandlung seines ihm vorangegangenen Bruders F. Savart(5) übergeben, welche sich auf ein Vibrationsphänomen bezieht, das beim Aussließen des Wassers durch kurze Ansatzröhren eintritt und unter gewissen Umständen zu Tönen Veranlassung giebt. Verschliefst man eine Glasröhre von 6 bis 8 Centimeter Durchmesser und 2 Meter Länge am unteren Ende durch eine Metallplatte, welche in der Mitte ein Loch von einem mit der Dicke der Platte gleichen Durchmesser hat, befestigt die mit Wasser gefüllte Röhre in senkrechter Stellung und öffnet dann das Loch, so beobachtet man, dass das Aussließen periodisch unter Tonbildung geschieht. Der Ton ist bei seinem ersten Auf-

Z

#

≝

£

€

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 563. — (2) Instit. 1853, 84; mit beigegebener Abbildung in Sill. Am. J. [2] XVI, 105 f. - (3) Jahresber. f. 1852, 110. — (4) Compt. rend. XXXVII, 853; Instit. 1853, 412. — (5) Compt. rend. XXXVII, 208; Pogg. Ann. XC, 389; kurse Anseige Instit. 1853, 269.

treten schwach und verworren, gewinnt aber bei abneh- Tone beim Ausdieften mender Druckhöhe an Stärke bis zu einem gewissen Punkt. des Wassers über welchen hinaus er wieder schwächer und endlich ganz schwach und verworren wird und verschwindet. Er nimmt dann wieder an Intensität zu und wird zugleich tiefer, und so folgen sich mehrere Abwechslungen, deren Zahl abhängig ist von der Länge und dem Durchmesser der Röhre, sowie von der Weite des Loches. - Bei einer Versuchsreihe, bei welcher die sinkende Wassersäule 41mm im Durchmesser hatte und von 266 Centimeter auf 5 Centimeter Höhe herabsank, indem das Wasser durch einen Ansatz von 2mm,15 Durchmesser und Höhe ausfloss, traten 15 Minima und dazwischen 14 Maxima der Tonstärke auf, die Tonhöhe sank von viergestrichen e bis auf etwa zweigestrichen c, also um zwei Octaven und eine Terz herab. Abgesehen von Abweichungen, welche bei diesen Versuchen nur zu leicht durch die geringfügigsten Umstände herbeigeführt werden, erwiesen sich die Vibrationszahlen der Töne den Quadratwurzeln aus den Druckhöhen, also den Ausflusgeschwindigkeiten, proportional. - Als zweites Gesetz fand Savart, das die Schwingungsmengen im umgekehrten Verhältniss mm Durchmesser der Ansatzröhren stehen. - Bezüglich des Einflusses der Höhe der Ansatzröhre fand der genannte Physiker, dass, wenn diese das Doppelte des Durchmessers übersteigt, die Tonbildung so gut wie unmöglich ist. Wenn die Höhe unter den halben Durchmesser herabgeht, geschieht der Ausfluss wie in dünner Wand und es kommt chenfalls kein Ton zu Stande; er tritt aber auf, und zwar bis zu einer Höhe der Ansatzröhre gleich ein Zehntel des Durchmessers, wenn man den Wasserstrahl anstatt in der Luft unter Wasser aussließen läst. Das günstigste Verhältnis zur Tonbildung ist die Gleichheit der Höhe und des Durchmessers der Ansatzröhre. Wird die Höhe größer oder geringer, so nimmt die Anzahl der Schwingungsbäuche (Stellen stärkeren Tönens) ab, und der Ton kommt bei immer geringeren Druckhöhen erst zum Vorschein. - Die

Weite der Behälterröhre hat nicht Einfluss auf die Ton Aussierse höhe, dagegen aber wohl auf die Anzahl der Schwingungs bäuche und die Tonstärke. Dadurch, dass man der Behälter röhre oben ein weiteres Gefäss aufsetzt und die einem Inten sitätsmaximum entsprechende Druckhöhe constant erhält kann man dem Ton eine außerordentliche Stärke geben.-Savart gedachte diesem ersten Abschnitte seiner Arbei noch drei andere zuzufügen. Der zweite sollte dem Stu dium der Ursachen der von den Ansatzröhren ausgehenden Töne, der Beschaffenheit der Flüssigkeitsadern, der au die Wände ausgeübten Drucke, des Vorgangs im Inner Behälters gewidmet sein. Im dritten Abschnitt sollte gezeigt werden, dass auch bei anderer als kreisrunde Form der Oeffnung der Ansatzröhre die Töne entstehen Im vierten Abschnitt endlich sollte der Ausfluss von Gaser unter allen angedeuteten Gesichtspunkten, sowie bezüglich des Einflusses der Spannkraft behandelt werden. Die letz ten drei Abschnitte hat Savart indessen nicht mehr redigirt und bezüglich vieler einzelnen, zu dem Material derselben gehörigen Beobachtungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

der Luft in Blasinetrumenten.

L

A. Masson (1) hat experimentelle Untersuchungen über die Bewegung elastischer Flüssigkeiten in Blasinstrumenter angestellt. Die Resultate sind ohne leitende theoretische Gesichtspunkte in eine Menge einzelner Sätze und empirische Formeln gefast, so dass man nur schwer eine Uebersicht und ein Urtheil über die gewonnenen Ergebnisse erhält

I. Zunächst untersuchte Masson den Ausfluss den Luft durch kreisförmige Oeffnungen mit scharfem Rand in Metallplatten, wobei der Druck mittelst eines Manometere mit geneigten Schenkeln sehr genau gemessen werder Die durch solche Oeffnungen ausströmende Luf konnte.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 257 u. 1004; in kurzem Auss. Instit 1858, 51; ausführlicher Instit. 1853, 59 u. 198; vollständig Ann. ch phys. [8] XL, 883.

giebt einen Ton, welcher mit steigendem Druck höher wird, Bewogung wie bei der Sirene. Doch entsteht er nur zwischen zwei Blasinstrumenten. Grenzwerthen des Drucks, welche von dem Durchmesser der Oeffnung und der Dicke der Metallplatte abhängen. Die Anzahl der Tonschwingungen ist proportional der Quadratwurzel des Druckes oder der Ausflussgeschwindigkeit, und unabhängig vom Durchmesser der Oeffnung.

II. Die Töne wurden erst dann recht stark und deutlich. wenn Röhren über den runden Ausflussöffnungen angebracht wurden, in welchen die Luft mitschwang. Auch dann blieb die Tonhöhe noch vom Druck abhängig, sie schien der Dicke der Platte proportional, von der Weite der Oeffnungen aber unabhängig zu sein. Masson classificirt die verschiedenen mittelst der nämlichen Röhre gehörten Töne solgendermassen: 1) Mehrere Töne, tiefer als der theoretische Grundton. 2) Die theoretischen Töne der offenen Röhre. 3) Die theoretischen Töne der geschlossenen Röhre. 4) Unbestimmte Töne. 5) Die harmonischen Töne der theoretischen Welle. — Der Abstand zwischen zwei Schwingungsbäuchen oder zwei Schwingungsknoten war immer mit der Theorie übereinstimmend, wenn man die Abtheilung in der Nähe der Metallplatte ausnimmt, welche, entweder durch wei Schwingungsbäuche, oder durch einen Schwingungsbuch und einen Schwingungsknoten abgegrenzt, immer bleiner als die entsprechenden Stücke der wahren Wellen-Dennoch schwingt diese Abtheilung mit den übrigen im Einklang, und sie steht nach Masson mit diesen in einem einfachen Längenverhältniss. - Bei Anvendung der nämlichen Röhren und Oeffnung können durch verschiedene Druckkräfte Töne hervorgerufen werden, de aber unter sich in harmonischen Verhältnissen stehen. Für den nämlichen Ton kann der Druck zwischen gewissen Grenzen schwanken; nicht die Höhe, sondern nur die Intensität ändert sich dabei. Eine Röhre kann mehrere gleichzeitige Töne hören lassen. Einer gewissen Oeffnung entpricht immer eine bestimmte Röhre, welche trotz der

Bewegung der Luft in Aenderungen des Druckes nur Einen Ton giebt. Bei der Tonreihe, welche durch die einer geschlossenen Röhre entsprechende Formel ausgedrückt wird, ist die Halbwelle in der Nähe der kreisförmigen Oeffnung immer durch zwei Schwingungsbäuche begrenzt, wie Masson sagt, ohne dazwischen liegende Schwingungsknoten. Was der Verfasser über diese eigenthümliche Welle weiter hinzusetzt, ist uns völlig unverständlich geblieben; wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlung.

> III. Masson führt an, dass bei allen Abänderungen des Windbehälters und in den Dimensionen der Röhren, bei welchen das Verhältnis der Länge zum Durchmesser von 4 bis 40 wechselte, dass bei Anwendung von Röhren aus Holz, Gutta-percha, Glas und Metall die Resultate constant dieselben geblieben seien. - Wenn die tonerregende Oeffnung zwischen zwei Röhren von gleichem Durchmesser, aber verschiedener Länge angebracht wurde, so schwangen beide Luftsäulen im Einklang, wenn sie sich in Unterabtheilungen von gleicher Länge zu theilen vermochten. Die eigenthümlichen Abtheilungen in der Nähe der Platte waren dann entweder auch gleich lang, oder die eine war doppelt so lang, als die andere. In jedem andern Falle tönte nur Eine Abtheilung.

IV. In dem vierten Theil der Abhandlung, welchen Masson unter dem Titel einer neuen Theorie der Pfeifen publicirt, bemerkt der Verfasser: 1) dass das Mundstück einer Pfeife, von der Röhre getrennt, immer einen harmonischen Ton derselben gebe, wenn man den Druck nicht ändere; 2) dass die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks immer in einem einfachen und im Allgemeinen harmonischen Verhältniss zur Länge der Welle stehe; 3) dass, wenn die drei Elemente, nämlich das Mundstück, die Röhre und die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks vereinigt seien, sie auch immer im Einklang schwingen; indem sich dieser durch gegenseitige Reaction der einzelnen schwin-· genden Theile herstelle. – Bezeichnet man die Länge der

Abtheilung in der Nähe des Mundstücks mit x, die Wellen- Bewegung der Luft in länge mit 1, die Länge der Röhre mit L, die Anzahl der Blasinstruin der Röhre enthaltenen Halbwellen mit n, endlich 4 mit

p, so ist nach Masson die Formel

$$2 p L = \lambda (p n + 2)$$

der Ausdruck für alle Töne, welche eine offene Röhre geben kann. Wenn p = 2, die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks also eine Halbwelle ist, so erhält man aus  $\lambda = \frac{2 \text{ L}}{n+1}$  die Reihe der Töne einer offenen Pfeife nach Bernoulli, wenn n eine ungerade, und die Reihe der Tone einer gedeckten Pfeife, wenn n eine gerade Zahl ist. In diesem letzteren Falle ist die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks durch zwei Schwingungsbäuche begrenzt. Wenn n = 0, also nur Ein Schwingungsbauch am Ende der offenen Röhre vorhanden ist, dann giebt die Röhre verschiedene Fundamentaltöne, je nach dem Werthe von p, welcher von dem Mundstück, dem Druck und dem Volum der Röhre abhängig ist. Bezeichnet man mit R die Ergänmng von x zu einer Halbwelle, so wird die obige Formel  $L + R = \frac{\lambda}{2}$  (n + 1). Einige Physiker haben, wie Masson sagt, angenommen, der Werth R sei für die nämliche Röhre ein constanter und ändere sich für Röhren von verschiedenem Durchmesser durch den Einfluss des Mundstücks. Andere nahmen an, die Schallgeschwindigkeit indere sich in Röhren von verschiedenem Durchmesser. Masson selbst hat sich nun überzeugt, dass keine dieser Annahmen richtig ist, da R sich manchmal mit dem Durchmesser der Röhre ändert, aber auch für die verschiedenen harmonischen Töne derselben Röhre Aenderungen unterworfen ist. Da Masson übrigens ein einfaches, überall gültiges Gesetz für jene Aenderungen nicht gefunden hat, so übergehen wir hier seine theoretischen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Betrachtungen.

Schwingungen von Luftskulen.

N. Savart (1) hat neuere Untersuchungen darüber angestellt, wie die Schwingungszahl von Luftsäulen nicht nur von der Länge, sondern auch von der Dicke der Luftsäule abhängt. In einer zweiten Mittheilung (2) bemerkt er, dass Bernoulli bei seiner Theorie tönender Luftsäulen nur Bewegungen der Theilchen parallel der Axe der Röhre angenommen habe. Diess stimme mit der Wirklichkeit nicht überein. Nur in den Schwingungsbäuchen sei die Richtung der kleinen Oscillationen in der That der Axe der Säule parallel; da aber jede Verdichtung ein Bestreben der Theilchen erzeuge, sich von der Axe zu entfernen, jede Verdünnung ein Bestreben, sich der Axe zu nähern, so nehmen die Molecularoscillationen eine immer stärker geneigte Richtung gegen die Axe, bis sie in den Schwingungsknoten endlich rechtwinkelig gegen die Axe gerichtet seien. Ebenso müßten durch transversale Schwingungen andere longitudinale hervorgerufen werden. N. Savart beruft sich bezüglich der experimentellen Begründung der vorgetragenen Sätze auf Versuche seines Bruders F. Savart, welcher gefunden hat, dass longitudinal schwingende Stäbe an den Knotenpunkten merkliche Aenderungen in ihrer Dicke erleiden. Derselbe Akustiker mittelte ferner durch Aufstreuen von Sand auf die starren Wände schwingender Luftsäulen aus, dass den Schwingungsbäuchen der Luftsäule Knotenlinien der starren Wände entsprechen, wie es die obige Ansicht über die Bewegungsrichtung der Lufttheilchen verlangt. N. Savart selbst hat bei Versuchen über die Reflexion von Schallwellen an glatten Wänden, wobei sich stehende Schwingungen, also auch Knotenflächen von fester Lage bildeten, gefunden, dass an diesen Flächen die merklichste Schwingungsbewegung rechtwinkelig gegen die Fortpflanzungsrichtung der sich durchkreuzenden Wellen stattfand.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 540; Instit. 1853, 98. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1082; Instit. 1853, 218; Phil. Mag. [4] VII, 186.

Petzval (1) hat seine Ausstellungen (2) an der Dopp- Einflus der le r'schen Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne von Schall-u. Lichtqueiund der Aenderungen der Tonhöhe bewegter Tonquellen len auf Tonnäher zu begründen gesucht. Er bemerkt, dass Doppler eine rein geometrische Auffassung des Vorgangs seiner Erklärung zu Grunde gelegt habe, insofern diese eine plötzliche (explosionsweise) Bildung der Wellen durch den tönenden oder leuchtenden Körper und ferner ein durch die Translationsbewegung dieses letztern gar nicht afficirtes Mittel voraussetze, welche Voraussetzung gegen die Natur der Dinge streite. Mit Hülfe analytischer Entwickelungen zeigt Petzval, dass sowohl die Doppler'sche Theorie. als die von der Annahme plötzlicher Wellenbildung befreite, welcher Ettingshausen (3) sich zuzuneigen scheine, in extremen Fällen, z. B. wenn man der Schallquelle gleiche oder größere Geschwindigkeit, als die des Schalles, zuschreibe, zu absurden Resultaten führe. Diese würden erst vermieden, wenn man die durch Bewegung der Schall- oder Lichtquelle in der Luft oder im Aether hervorgerufenen Strömungen mit berücksichtige. - Wie Petzval die Controverse jetzt auffasst, stellt er doch nicht mehr das Phänomen der Tonerhöhung oder Tonerniedrigung selbst bei heranrückender oder sich entfernender Schallquelle, wie es von Doppler vorausgesagt und durch das Experiment bestätigt wurde, in Abrede, wie diess bei der ersten Behandlung der Gegenstandes der Fall zu sein schien.

Drobisch (4) hat eine theoretische Behandlung des Practisch gebräuchlichen Tonsystems gegeben, welche wir Bestimmung wegen des mehr musikalischen als akustischen Interesses hier nicht näher mittheilen. Insofern Drobisch bemüht ist, zu zeigen, dass bei jeder begrenzten Anzahl von Tönen (sei diese 12, 21, oder welche sonst) innerhalb der Octave mathematische Reinheit aller Intervalle zu erreichen un-

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 699. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 81. — (3) Jahresber. f. 1852, 82. — (4) Pogg. Ann. XC, 353.

möglich ist, hat er sich, wie es uns scheint, um Bestlmmung weis einer bereits überall anerkannten Thatsache Temperatur. Die Ermittelung einer 21stufigen Tonleiter, welche, 1 verschiedenartige Intervalle enthaltend, sich mögbi den Forderungen anpasst, welche das musikalische an eine enharmonische Tonleiter stellt, ist sinnreich führt. Die gefundene Tonleiter wird aber nicht ; werden können, da sie, nur gleichschwebend für di nische Reihe, sich den Tonarten, welche auf den e nisch eingeschalteten Grundtönen ruhen, nicht z brauche bietet. - Eine durch ihre Klarheit und Allge ausgezeichnete Untersuchung über die möglichen gleichschwebenden Temperaturen findet man in eine: vor der Abhandlung von Drobisch erschienenen von Opelt (1).

Anwendung der akustischen Ge-Architectur.

Upham (2) hat eine Abhandlung publicirt i Anwendung der Gesetze der Akustik auf die Cons solcher Räume, in welchen Reden gehalten were musikalische Productionen stattfinden sollen. zeichnet sich mehr durch den Reichthum belehren spiele aus, welche dem Verfasser aus dem Gebiet Studien und aus eigenen Auschauungen zu Gebot ge haben, als durch klare Darlegung und Anwendung ger physikalischer Grundbegriffe. Eine interessant terung giebt der Verfasser über den Einfluss, welc ungleichmässige Beschaffenheit der Luft, veranlass fremdartige Gase und Dämpfe, durch Nebel oder erwärmte Schichten und Strömungen in der Atmosph die Tragweite des Schalles äußert. menschlichen Stimme, welche Upham nach den E tungen Wyatt's bei mässiger Anwendung zu 92 Fi Vorn, 75 Fuss nach der Seite und 30 Fuss im Rüc giebt, wird unter günstigen atmosphärischen Zu

<sup>(1)</sup> Allgemeine Theorie der Musik, Leipzig 1852, insbesond bis 53. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 215. 348; XVI, 21.

namentlich im Winter und so lange die Sonne unter dem Anwendung Horizonte ist, selbst auf mehrere englische Meilen erhöht. schen Gesetse in der Der Verfasser führt Beispiele an, dass in Redesälen die Architectur. Stimme des Redners an gewissen Plätzen nur darum unvernehmbar wurde, weil zwischen dem Redner und Hörer ein starker Strom heißer Luft, aus einem Heizungsapparat kommend, aufwärts ging.

De Quatrefages (1) spricht als Resultat einer aus- Optik. führlichen Untersuchung über das Leuchten der wirbellosen Seethiere aus, dass dasselbe bei manchen Thieren auf der Ausscheidung einer gewissen Substanz beruhe, der allmäligen Verbrennung unterliege; andern Thieren aber beruhe die Phosphorescenz auf einer Lebensthätigkeit, unabhängig von jeder materiellen Ausscheidung.

Beer (2) hat die Lösung folgender photometrischer Photometrie. Probleme mitgetheilt. 1) Die Erleuchtung eines Flächenelementes durch den im Zenith desselben gedachten Vollmond. Hierbei ist angenommen, dass der scheinbare Halbmesser der Sonne in allen Punkten der Mondscheibe einerlei Werth habe, dass die Centra von Mond, Erde und Sonne auf einer Geraden liegen und die Erde die Strahlen der Sonne nicht auffange. Den Erleuchtungscoëfficienten des Mondes findet Beer aus Wollaston's Versuchen = 0,086 (3). 2) Erleuchtung durch die Phasen einer Sonnenfinsternis, das erleuchtete Element senkrecht gegen die Verbindungslinie von Erde und Sonne gedacht. 3) Erleuchtung durch ein glühendes Ellipsoïd. 4) Erleuchtung durch eine glühende Gasmasse. Bei diesem Problem nimmt die photometrische Rechnung ganz die Form des Attractionscalculs an, wenn man die Gasmasse als vollkommen durchsichtig und in jedem ihrer Theile leuchtend voraus-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 193; XVI, 69, aus Annal. des sciences masurelles [3] XIV, 226; vgl. auch Edinb. phil. J. LV, 274. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 114. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 187.

Daher auch analoge Resultate erhalten werde Photometrie. setzta bringt man z. B. in die Höhlung einer Hohlkugel leuchtendem Gase, welche aus concentrischen, in jed ihrer Punkte gleich stark leuchtenden Schichten beste ein Flächenelement, so wird dieses, welches auch übrig seine Lage sein möge, auf beiden Seiten gleich stark Schliefslich macht Beer auf eine Modificat aufmerksam, welche in den Formeln für die sichtbare E ligkeit leuchtender Flächen wegen Aenderung der Pupill weite anzubringen sein möchte. Wir sind auf den dem genannten ausgezeichneten Optiker bei der Lösi der gedachten Probleme genommenen Gang hier nicht nä eingegangen, weil wir ohnehin auf eine seitdem von de selben Verfasser publicirte Schrift (1) zu verweisen hal in welcher die gedachten Probleme in systematischem ! sammenhange mit vielen andern in einer bis jetzt n nicht erreichten Klarheit und Vollständigkeit vorge gen sind.

Ein neues Photometer ist von F. Bernard (2) schrieben worden. Das Licht dringt durch eine 5 M meter weite Oeffnung in eine Röhre und wird durch z darin angebrachte Linsen parallel gemacht. Es fällt dann rewinkelig gegen die in einer zur Axe des Instrumentes malen Ebene liegenden Kathetenflächen zweier gleichschen ger rechtwinkeliger Glasprismen, deren Hypothenusenfläc einen rechten Winkel mit einander bilden und sich nach ei das Feld des Instrumentes halbirenden Kante berühn Das Lichtbüschel wird in zwei Hälften nach entgegen setzten Richtungen reflectirt und in einigen Centimetern stand von der Axe durch zwei Reflexionsprismen die Axe parallel gemacht. Nachdem nun die beiden Liebüschel durch Nikols polarisirt sind, kann man das derselben beliebige Medien, deren Absorptionskraft un

<sup>(1)</sup> Grundrifs des photometrischen Calculs, von August B Braunschweig, 1854. — (2) Compt. rend. XXXVI, 728.

sucht werden soll, durchdringen lassen; beide Büschel Photometrie. werden durch zwei andere Nikols analysirt, dann durch zwei Reflexionsprismen wieder rechtwinkelig gegen die Axe. und durch ein Doppelprisma, ähnlich dem zuvor beschriebenen, in der Richtung der Axe selbst nach dem Auge des Beobachters reflectirt. Eine kreisförmige Oeffnung ist zur Hälfte durch das eine, zur andern Hälfte durch das andere Büschel erleuchtet; mittelst einer Loupe erblickt man dieses kreisförmige Feld vergrößert. - Wenn die beiden Systeme der polarisirenden und analysirenden Nikols anfänglich parallel standen und das eine Lichtbüschel dann durch Absorption geschwächt ist, so wird man den analysirenden Nikol, welcher von dem zweiten Strahl durchdrungen wird, um einen gewissen Winkel a drehen müssen. um gleiche Intensität in den beiden Hälften des Ocularfeldes wieder herzustellen. Die Intensitäten vor und nach der Absorption verhalten sich dann wie 1 : cos 2 a. Die Drehungswinkel der analysirenden Nikols werden an Verticalhalbkreisen mittelst Nonien abgelesen.

Der Apparat ist gewöhnlich eingerichtet, Dicken von 31 Centimeter der absorbirenden Schichte aufzunehmen; für sehr schwach absorbirende Substanzen kann man indessen auch beliebig lange Säulen einschalten, indem man den Apparat zwischen je zwei Nikols auseinander nehmen und die Theile in größerem Abstande von einander aufstellen kann.

Um die Untersuchungen mit Licht verschiedener Brechbarkeit vornehmen zu können, braucht man den Apparat nur auf die Theile eines auf einen Schirm projicirten oder direct vom Prisma kommenden Spectrums zu richten. — Bernard hat den Apparat auch dazu eingerichtet, direct von der Quelle kommendes Licht mit solchem zu vergleichen, welches vorher an einer Fläche zurückgeworfen oder zerstreut wurde. Ist das Photometer nur für Messungen der Absorption bestimmt, so kann es vereinfacht werden, indem nur Ein polarisirender Nikol angewendet,

Photometrie das durch denselben gegangene Licht dann durch ein Kalk spathprisma in zwei zu einander rechtwinkelig schwingend Büschel zerlegt wird, deren eines man durch die absor birende Schicht gehen und in der Nähe des Oculars wieder wie bei der vorher beschriebenen Construction, mit den zweiten Büschel dicht zusammentreten lässt, so dass jed der beiden Hälften des kreisförmigen Gesichtsfeldes durch je eines der beiden Büschel erleuchtet ist. Da beide Bü schel bei freiem Durchgang gleiche Intensität haben, wen: die Schwingungsrichtung im Nikol den Winkel der Schwin gungsrichtungen im Kalkspath halbirt, dann aber bei wet terer Drehung des Nikols beide Bilder ihre Intensität är dern, das eine im Verhältnis des Sinusquadrats des Negungswinkels, das andere im Verhältnis des Cosinusquadra des Neigungswinkels zu 1 steht, so hat man hier die Tas gentenquadrate der Neigungswinkel zur Ausmittelung de Intensitätsverhältnisses in Rechnung zu nehmen.

Von dem Apparat, mittelst dessen Arago das Vehältnis des von einer Glasplatte unter verschiedenen Einfallwinkeln zurückgeworfenen und durchgelassenen Lichtes gemessen hat, ist eine detaillirte Beschreibung und Albildung erschienen (1).

Babinet (2) beschreibt ein Photometer mit folgende Worten: Um zwei Lichtquellen zu vergleichen, beleuchts man nach einander ein mattes Glas mit denselben. Du Strahlen gehen in schiefer Richtung durch einen Glassas und erhalten dadurch die Eigenschaft, die Halbkreise eine Soleil'schen Polariscops mit Doppelplatten zu färben Mit einer dritten Lichtquelle beleuchtet man ein zweits mattes Glas, welches so aufgestellt wird, dass seine Strahlen die Farben, welche die erste Lichtquelle hervorbrachteneutralisiren. Indem man die dritte Lichtquelle dann unz verrückt läst, ersetzt man die erste durch die zweiß

<sup>(1)</sup> Instit. 1854, 11. — (2) Compt. rend. XXXVII, 774; Instit. 1853, 402.

welche man so weit entfernt oder nähert, bis wieder eben Photometrie. die Farben durch die dritte Lichtquelle ausgelöscht werden. Das Verhältnis der Quadrate der Abstände der ersten Lichtquellen in diesen beiden auf einander folgenden Versucher ist das Verhältniss der Intensitäten. Babinet beschreibt weiter, wie man verfahren solle, wenn man die zu vergleichenden Lichtquellen dem Instrument nicht beliebig nähern kann.

Arago (1) hat eine im Jahre 1810 verfaste, seitdem Geschwindigverloren gegangene, neuerdings aber wieder aufgefundene Abhandlung veröffentlicht, worin er die Versuche beschreibt. welche er in den Jahren 1809 und 1810 anstellte, um zu entscheiden, ob das von verschiedenen cölestischen Quellen herkommende Licht gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitze. Arago wählte hierzu die einfache Methode, zu untersuchen, ob die von jenen Quellen kommenden Strahlen eine gleiche Ablenkung durch das nämliche achromatische Prisma erleiden. Wenn auch hier nicht näher auf diese Arbeit, deren Resultate nach den jetzt allgemein angenommenen Vorstellungen der Wellentheorie nicht mehr die frühere Bedeutung besitzen, eingegangen werden kann, so werden wir andererseits doch nicht nöthig haben, die Lectüre einer Abhandlung zu empfehlen, welche durch die geschichtlichen Mittheilungen über die Messung der Lichtgeschwindigkeit sowohl, als durch das unverkennbare Ge-Prage des Genius anzieht, welcher den drei und zwanzig-Jährigen Astronomen schon damals einen hohen Rang unter den Naturforschern einnehmen ließ; einen Rang, welchen Arago bis zu seinem am 2. October 1853 erfolgten Tode in so glänzender Weise behauptete.

Erler (2) hat die Berichtigung eines Irrthums bezüglich der Geschichte der Bestimmung der Lichtgeschwindig-

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [8] XXXVII, 180; Compt. rend. XXXVI, <sup>18</sup>; Instit. 1853, 28; Arch. ph. nat. XXII, 369. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII. 588.

Geschwindig keit gegeben, welcher sich aus Delambre's Geschich der Astronomie II, 653 in Humboldt's Kosmos III, und 125 übertragen hatte, und durch welchen Horrebo und Cassini eine fehlerhaftere Annahme bezüglich d Lichtgeschwindigkeit unterlegt war, als diese Astronom in der That gemacht hatten. Humboldt (1) hat die v Erler gegebene Verbesserung ausdrücklich anerkannt.

Schwintung des po-

Ångström (2) hat Betrachtungen über die Frage : gestellt, ob die Schwingungen des polarisirten Lichtes recl winkelig oder parallel zur Polarisationsebene erfolgen. neigt sich der ersteren (Fresnel'schen) Ansicht zu, u entnimmt Wahrscheinlichkeitsgründe dafür 1) aus den A sorptionsverhältnissen der Wärmestrahlen in Krystall über welchen Gegenstand er einige neue Beobachtung mittheilt; 2) aus der Ausdehnung der Krystalle durch Wärme in verschiedenen Richtungen; 3) aus der den Compression der Krystalle hervorgerufenen Circularpole sation: 4) aus den Erscheinungen der Diffusion des Lich an rauhen Flächen. Wir gehen nicht näher auf den Inh der einzelnen Abschnitte ein, da ein entscheidendes Resul doch nicht in denselben gewonnen wird. Nur das wol wir noch bemerken, dass die Annahme einer Abhängigh im Verhalten eines Strahls (bezüglich der Geschwindigk Absorption u. s. w.) nicht bloss von der Beschaffenheit Aethers in der Richtung der Schwingungen, sondern au von derjenigen in der Richtung des Strahles, den aus c Absorptionsverhältnissen in Krystallen entnommenen Bew für die zur Polarisationsebene rechtwinkelige Stellung Schwingungen Nichts von seinem Bündigen nehmen ka Nur dann, wenn man annimmt, dass das Verhalten ( Strahls vorzugsweise durch die Beschaffenheit des Aeth senkrecht zur Schwingungsrichtung und zum Strahle bedir werde, wird der schon länger bekannte und von Haidi

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 352. - (2) Pogg. Ann. XC. 582. Oefersigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, 1853, Nr. 6

ger (1) in neuerer Zeit reproducirte und mit mehreren Exempeln belegte Beweis illusorisch.

E. E. Schmid (2) bemerkt, dass die Lücke, welche Transversal-Verdet (3) in dem Fresnel'schen Beweise für die Trans- gen des versalschwingungen des Lichtes rügte und auszufüllen bestrebt war, schon früher von ihm in seinem : Versuche einer inductorischen Entwickelung der Undulationstheorie (4) nachgewiesen und in kürzerer und zugleich allgemeinerer Art ausgefüllt worden sei.

Rankine (5) hat den Versuch gemacht, eine neue Neue Theorie Theorie der Bewegung des Lichtes aufzustellen. Er macht bewegung. darauf aufmerksam, dass die Erscheinungen dahin geführt hätten, dem Aether einen unendlich größeren Widerstand gegen Zusammendrückung als gegen eine gegenseitige Verschiebung der Theilchen beizulegen, so dass daraus die Abwesenheit wirksamer Longitudinalschwingungen folge. Aber jene Eigenschaft lasse sich kaum mit dem äußerst geringen Widerstand in Uebereinstimmung bringen, welchen die Himmelskörper durch den Aether erfahren. — Eine weitere Schwierigkeit der seitherigen Theorie findet Ranine darin, dass sowohl die Ableitung der Reflexionsformeln von Cauchy, Green und Haughton, welche so nahe mit Jamin's experimentellen Bestimmungen übereinstimmen, als gewisse Experimente von Stokes (6) über die Beagung geradlinig polarisirten Lichtes es als ausgemacht eracheinen lassen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahls allein von der Transversalelasticität in Richtung der Schwingung (rechtwinkelig zur Polarisationsebene), nicht aber von der Elasticität in Richtung der Fortpflanzung abhänge. Dieser Schluss, welcher durch die optischen Eracheinungen nothwendig bedingt werde, stimme nicht

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 150. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 851. — (3) Jahresber. f. 1851, 181. — (4) Pogg. Ann. LVI, 400. — (5) Phil. Mag. VI, 408. - (6) Jahresber. f. 1850, 185; ausführlich in Cambridge Transc. IX.

Neue Theorie überein mit den Gesetzen der Fortpflanzung transversale der Lichtbewegung. Vibrationsbewegung in einer elastischen Krystallmasse ode 
überhaupt in einem Körper, in welchem die Fortpflanzungs 
geschwindigkeit von der mit der Richtung wechselnde 
Elasticität abhängig sei.

Um diese verschiedenen Schwierigkeiten zu vermeiden wendet sich Rankine einer ganz neuen Hypothese zu Das Lichtmedium besteht dieser Hypothese zu Folge at einzelnen im Raum vertheilten Atomen mit drei zu einande rechtwinkeligen und mit Polarität in der Art begabten Axes dass die entsprechenden Axen verschiedener Atome sic stets einander parallel zu richten streben. Das geradelini polarisirte Licht besteht in einer Oscillationsbewegung de Atome um eine zur Fortpflanzungsrichtung rechtwinkelig Axe. Dieselben Atome sollen auch durch alle Körper zei streut vorkommen, als Molecularkerne, deren Vertheilun und Bewegung gegen einander übrigens durch ganz ander Kräfte bewirkt werde, als die Polarität, welche die Ueber tragung der Oscillationsbewegung um die Molecularmitte punkte vermittele. Rankine hat zwar die Hauptklasse der optischen Erscheinungen, die Beugung des geradelini polarisirten Lichtes, die Gesetze der Doppelbrechung, di der Zurückwerfung und einfachen Brechung auf mathems tischem Wege aus seiner Hypothese hergeleitet, aber di Arbeit liegt nur auszugsweise vor. Wir glauben weiter Mittheilungen bis zur ausführlicheren Publication verschiebe zu dürfen. - Der Zustand der circularen und elliptische Polarisation, welcher betrachtet werden kann als zusammer gesetzt aus Oscillationen in verschiedener Phase um zwtransversale Axen, wird nach Rankine erzeugt durch ein Art von Nutation der longitudinalen Axen der das Lick fortpflanzenden Atome. Die Richtung der Nutation un die Gestalt des Kreises oder der Ellipse, welche die Ens punkte jener longitudinalen Axen beschreiben, charactes siren den Polarisationszustand. Es empfiehlt die neue H pothese nicht, dass solche Hülfsannahmen nöthig werden

Fällen, in welchen man seither mit Deductionen nach den Gesetzen der Mechanik ausreichte.

Brougham (1) hat seine Beobachtungen über Beugung Beugung Liehtes. des Lichtes fortgesetzt und glaubt, dass manche seiner Resultate sich mit Fresnel's Theorie der Beugung nicht vereinigen lassen. - Powell (2) hat Bemerkungen zu der Arbeit Brougham's mitgetheilt.

N. Rood (3) beschreibt eine Methode, die verschiedenen elementaren Beugungsphänomene durch kreisförmige Oeffnungen, feine Spalten, Gitter, sowie die Fransen an scharfen Kanten und im Schatten feiner, undurchsichtiger, punktförmiger oder linienförmiger Körper im zusammengesetzten Mikroscope zu beobachten.

Haughton (4) hat gezeigt, dass Green (5) bei der Formeln für im Jahre 1837 gegebenen Herleitung der Intensitätsformeln des redectirfür das reflectirte Licht nicht, wie Cauchy (6) behauptete, von wesentlich andern Grundlagen ausgegangen ist, als der letztere Mathematiker. Beide nehmen außer den Transversal- auch Normalschwingungen an; letztere werden zwar in geringem Abstand von der Grenzfläche zweier Mittel unmerklich, jedoch nicht ohne vorher einen Einfluss auf die Phase der transversalen Oscillationen geäussert zu haben. Green und Cauchy nehmen die Gleichheit der Schwingungen in den an einander grenzenden Mitteln an, sowie die Continuität der Bewegung, welche letztere Annahme Green durch Gleichsetzung der Coëfficienten in der von Lagrange für beide Körper entwickelten Function eingeführt hat. Dass die Endausdrücke, welche beide Mathematiker erhalten, dennoch verschieden sind, rührt nach aughton von der verschiedenen Art her, wie die Bedingung des Erlöschens der Normalvibrationen von ihnen

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 148; Compt. rend. XXXVI, 691. — (2) Instit. 1858, 52. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 327. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 81. - (5) Transact. of the Cambridge Philos. Soc. VII, Part I. -(6) Compt. rend. XXVIII; vgl. Jahresber. f. 1849, 93.

Formein für in die beiden andern Bedingungsgleichungen eingefüh des reflectir wurde. Bezeichnen J und J' die Amplituden der senkrec und parallel der Einfallebene schwingenden Composant des zurückgeworfenen Strahls, e und e' die Phasenunte schiede zwischen dem einfallenden und gebrochenen, sow zwischen dem zurückgeworfenen und gebrochenen Strai i und r den Einfall- und den Brechungswinkel, ist fern  $Q = \frac{n^3 + 1}{(n^3 - 1)^3}$ , wo n den Brechungscoëfficienten bezeic net, so findet Green:  $\cot e = Q (n^2 \cot i + \cot i)$  $\cot e' = -Q (n^2 \cot i - \cot r)$  (1.) Da das senkrec zur Einfallebene schwingende Licht keine Phasenänderu erleidet, so ist e' - e als der Phasenunterschied zu betrac ten, welcher den beiden Composanten durch die Zurüc werfung ertheilt wird. Berechnet man die Größe e'welche Jamin (1) zur Vergleichung seiner Beobachtung resultate mit Cauchy's Formeln gewählt hat, mittelst d obigen Formeln Green's, so findet man sehr beträchtlic Abweichung der letzteren von der Beobachtung. Dageg stellt sich eine Uebereinstimmung eben so befriedigend : mittelst Cauchy's Formeln her, wenn man den obig Ausdruck für die Größe Q aufgiebt und diese Größe m telst der Beobachtungsresultate selbst berechnet. Sowe der obige Ausdruck für den Phasenunterschied, als Green'sche Formel für das Intensitätsverhältnis der be

$$\frac{J'^{2}}{J^{2}} = \frac{Q^{2}\cos^{2}(i+r) + \sin^{4}r \csc^{2}(i-r)}{Q^{2}\cos^{2}(i-r) + \sin^{4}r \csc^{2}(i+r)}$$
 (2)

den Hauptcomposanten des reflectirten Strahles, nämlich

geben für das durchsichtige Schwefelarsenik sehr gut n der Beobachtung übereinstimmende Resultate, wenn für der Werth 2,55, anstatt dem aus n = 2,454 nach dem ob gegebenen Ausdruck berechneten Werthe 0,278 angenomen wird. Die Green'schen Intensitätsformeln lassen sie

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 138.

aber auf die entsprechenden von Cauchy (1) entwickelten Formaln für die Intensität des rediectiven Lichtes.

Um dem bis jetzt empirisch gefundenen, scheinbar willkürlichen Werthe von Q eine theoretische Unterlage zu geben, mimmt Haughton die ganze Ableitung der Intensitätsformeln von Neuem vor und zeigt, dass es genügt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten g und g' der Normalvibrationen in beiden an einander grenzenden Mitteln nicht absolut unendlich, sondern nur sehr groß anzunehmen, um einen neuen Ausdruck für Q zu erhalten. Haughton findet:

$$Q = \frac{\sqrt{1 - n^2 s^2 + n^2 \sqrt{1 - s^2}}}{(n^2 - 1)^2},$$

worin ε eine kleine, der Geschwindigkeit g umgekehrt pro-Portionale Größe bedeutet.

Im Uebrigen stimmen seine Resultate mit Green's Gleichungen (1) und (2) überein. Ob nun diese oder die Cauchy'schen Formeln den Vorzug verdienen, diess kann, da die Beobachtungen durch beide gleich gut wiedergegeben werden, wie Haughton bemerkt, erst dann entschieden werden, wenn man über den Molecularzustand an der Grenzfläche zweier Mittel nicht mehr blosse Hypothesen, sondern experimentelle Daten haben wird.

Eine Mittheilung von Sollitt (2), sowie dazugefügte Bernerkungen von Scoresby, Stevelly, Varley und Lassell betreffen die Zusammensetzung von Metallspiegeln, sowie die besten Mittel, denselben eine genau parabolische Form zu geben.

Maillard (3) hat durch Lerebours aus einer Da- Magische Sterrotypplatte einen Spiegel anfertigen lassen, welcher die mliche Eigenthümlichkeit besitzt, wie die magischen Spie-Sel der Chinesen (4). Es wurde die Platte, nachdem vertiefte Figuren auf der Kupferseite eingeschnitten waren,

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 142. — (2) Instit. 1858, 362 f. — (3) Compt. **LXXVII**, 178; Instit. 1853, 285. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1 8-48, 212.

Magische Bpiegel der Chinesen. auf der Drehbank rund getrieben und polirt. Der geringer Widerstand auf den Punkten, welche den vertieften Figure gegenüberliegen, läst geringe, dem Auge nicht erkennbar Ungleichheiten der Oberfläche entstehen, und dieselben sin hinreichend, die Figuren im Reflexbild der convexen Oberfläche sichtbar zu machen.

Metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen.

Stokes (1) verwahrt sich gegen die Auslegung, welch seinen der Versammlung britischer Naturforscher zu Be fast vorgelegten Beobachtungen über Absorption und me tallische Reflexion an Safflorroth, dem s. g. Herapath's Salz un Eisenglanz, in Moigno's Cosmos gegeben worden, als wen dieselben dem Haidinger'schen Gesetz des complementäre Verhaltens der Oberflächen- und der durchgelassenen Fart widersprächen. Er bemerkt weiter, dass, wenn auch bezüg lich jenes Gesetzes und der es begründenden Beobachtunge Haidinger unstreitig die Priorität gebühre, er die bezüg lichen Erscheinungen unter einem neuen Gesichtspunl aufgefasst habe. — Viele nicht metallische Substanze manche davon organischen Ursprungs, zeigen metallisch Reflexion, d. h. in der Nähe der Hauptincidenz behaupt nicht nur die in der Einfallebene schwingende Composant (die Schwingungen rechtwinkelig zur Polarisationsebene au genommen) eine merkliche Größe, sondern sie ist auc gegen die rechtwinkelig zur Einfallebene schwingende Con posante in ihrer Phase verzögert, so das das reflectir Licht theilweise elliptisch polarisirt ist. Bei solchen de hier gedachten Substanzen, welche zugleich chromatische Al sorption zeigen, welche also das durchgehende Licht färben fand Stokes die in der Einfallebene schwingende, also i ihrer Phase verzögerte Composante für sich, dem durch gehenden Lichte complementar, so dass die in jener Con posante enthaltenen und in ihrer Phase vorzugsweise ver zögerten Farben auch vorzugsweise von der Absorptio

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 393; Arch. ph. nat. XXIV, 62; Pogg. Au XCl, 300.

in dem Mittel selbst getroffen werden. In Beziehung auf Metallische Reflexion au diese Strahlen also hat das betreffende Mittel alle Eigen-nicht metallischen Sub. schaften eines Metalles. Der genannte Forscher macht übrigens darauf aufmerksam, dass das Haidinger'sche Gesetz nur unter einer gewissen Beschränkung Gültigkeit haben könne, da das durchgehende Licht häufig mit der zannehmenden Dicke nicht nur seine Intensität, sondern auch seine Farbe ändere (wie z. B. bei Chromsalzen, Lösungen von Chlorophyll), während die reflectirte Farbe schon bei sehr geringer Dicke der Substanz keine bemerkbare Aenderung mehr erleide. Die Farbe des von einer so dünnen Schichte durchgelassenen Lichtes müßte hiernach, von dem reichlich mitgehenden Weiss entkleidet, die eigentlich com-

plementare zur Reflexionsfarbe sein. Stokes führt ein Verfahren an, die metallische Re-Hexion eines der gedachten Mittel für sich zum Vorschein zu bringen; es besteht darin, das Mittel mit einem durchsichtigen Körper von nicht zu verschiedener Brechkraft in Berührung zu bringen, da alsdann bei sehr geschwächter allgemeiner Reflexion die chromatische Metallreflexion sichtbar wird. Wenn man Safflorroth mit etwas Wasser auf Glas bringt und das Wasser verdunsten lässt, so erhält man eine dünne Schichte, welche an ihrer oberen Seite Gelbgrün, an ihrer unteren, das Glas berührenden Seite ein schönes Blaugrün reflectirt. Die letztere Farbe scheint der durchgelassenen complementar zu sein. beobachtet man, wenn man eine kleine Menge Lösung von Quadratit (Magnesium-Platincyanid) auf Glas auftrocknen 1 Wie überhaupt doppelbrechende Körper von meischer Reflexion meist Polychroïsmus, also Doppelabsorpund, damit in Verbindung stehend, doppelt metallische Reflexion zeigen, so sind insbesondere die Platincyanide interessant, da sie ausser den genannten Eigenschaften auch Orientirte Fluorescenz (Doppelfluorescenz) zeigen (vgl. S. 169).

Fiel geradelinig polarisirtes Licht unter einem Azimut Von 45° auf einen Eisenglanzkrystall und wurde das reflec-

Metallische tirte Licht mit einem Nikol'schen Prisma und einer Kall nicht metal spathplatte untersucht, so zeigte sich, bei Anwendung verschie dener absorbirender Medien, der Character der elliptische Polarisation im rothen Licht zwar schon merklich, viel be trächtlicher aber bei den brechbareren Farben. dünnen Schichten lässt der Eisenglanz blutrothes Lie durch. In der Nähe der Hauptincidenz bemerkt man i reflectirten Lichte, wenn man dasselbe mit einem analyt renden Nikol möglichst zu verlöschen sucht, einen Re von bläulicher Färbung. Alle diese Beobachtungen besti tigen die oben ausgesprochenen Sätze und zeigen, dass de Eisenglanz eine derjenigen Substanzen ist, welche de Uebergang zwischen der vollständigen Absorption in M tallen und der mannichfaltigen auswählenden Absorptis solcher Körper, wie das Safflorroth, bilden, während alle die metallische Reflexion gemeinsam ist. - Eine höch merkwürdige Beobachtung hat Stokes an dem übermangar Kali in gelöster und fester Form angestellt. durch eine blasse Lösung gegangene Licht mit einem Prisn analysirt wird, so bemerkt man fünf deutliche dunkele A sorptionsstreifen im grünen Theile des Spectrums, den erst neben dem Streifen D nach der Seite der brechbarer Strahlen hin, den letzten mit der Linie F zusammenfallen Nun liess Stokes Sonnenlicht auf die Fläche eines Kr stalls von übermangans. Kali fallen und nach der Reflexi so durch eine Spalte gehen, dass man durch einen Th der letzteren das von der spiegelnden Unterlage des Kr stalls zurückgeworfene Licht erblickte. Bei Zerlegung d hellen Bandes durch das Prisma konnte Stokes die Mar ma und Minima im krystallreflectirten Lichte mit der La der Fraunhofer'schen Linien im Spectrum des gewöh lich reflectirten Lichtes vergleichen. Er erblickte vier glä zende Streifen, getrennt durch Räume geringerer Intensiti und die ersteren entsprachen ihrer Lage nach den dunke Streifen, welche in dem durch die Lösung gegangen Licht gesehen werden. Wenn bei beträchtlichem Einfa

winkel das reflectirte Licht mit einem Nikol analysirt wurde. so erschienen die hellen Streifen kaum oder gar nicht im rechtwinkelig zur Einfallebene schwingenden Lichte, während das in der Einfallebene schwingende Licht nur aus jenen glänzenden Streifen bestand.

Cayley (1) bemerkt, dass Laurent (2) gezeigt habe, Brownline dans in gewissen Fällen die Diakaustik eines Kreises mit Broohung an der Katakaustik identisch werde; er selbst beweist nun nach einer ähnlichen Methode, wie sie Gergonne (3) für den Beweis von Laurent's Satz anwandte, dass die nämliche Diakaustik aus sechs verschiedenen Systemen des leuchtenden Punktes, des Kreises und eines Brechungsin dex entstehe. Bezüglich der Ausführung des Beweises verweisen wir auf die Abhandlung.

Stokes (4) hat eine gemeinsame Theorie gegeben, eimerseits der Farbenringe, welche Newton und nachher der Herzog von Chaulnes an Hohlspiegeln beobachteten und welche den Namen der Farben dicker Platten erhalten haben, und andererseits der Farbenstreifen, welche Wheell (5) an ebenen Spiegeln mit etwas getrübter Oberflache wahrgenommen hatte. Nicht nur ist der gemein-Charliche Entstehungsgrund dieser beiden Phänomene auf Klarste erörtert, sondern die Untersuchung von Stokes ach in einer Allgemeinheit geführt, welche die Erscheinung in allen Phasen umfasst, so dass sie als eine erschö-Prende Theorie der Farben dicker Platten anzusehen ist.

Farben Platten

Zur Anstellung des Versuchs empfiehlt Stokes den Spiegel mit einer Mischung von drei Theilen Wasser mit einem Theil Milch zu bedecken und dann senkrecht vor ein Fener zu halten, wo der größte Theil des Gemisches abland und der Rest in wenigen Minuten eintrocknet. Um die Whewell'schen Streifen deutlich zu erblicken, müsse

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 427. — (2) Gergonne's Ann. XVIII, 1. — (8) Rhendaselbst S. 48. — (4) Pogg. Ann. Ergänzb. III, 546, aus Trans. of the Cambr. Phil. Society, Vol. IX, Part II. — (5) Jahresber. f. 1851, 147.

Farben dicker Platten.

das Bild der Flamme deutlich gesehen werden, daher kurz sichtige Personen eine Brille nöthig haben. Newton er hielt die Ringe, indem er Sonnenlicht durch ein Loch i einem im Krümmungscentrum des Spiegels aufgestellte Kartenblatt auf den Spiegel fallen liess; und zwar dient das Kartenblatt selbst als der die Erscheinung auffangend Schirm. Stokes bemerkt, dass, wenn man eine klein Flamme ins Spiegelcentrum setze, so dass sie mit ihren umgekehrten Bilde zusammenfalle, und das Auge in di deutliche Sehweite hinter diesen Ort bringe, man ein äußer rächtiges Ringsystem die Flamme umgeben sehe, welch wie ein körperlicher Gegenstand eine feste Lage im Raum zu behaupten scheine, auch wenn man das Auge hin- un herrücke. Durch Seitenbewegungen der Flamme kann ma die mannichfaltigsten Erscheinungen hervorrufen und sic zugleich unabhängig von jeder Theorie überzeugen, dat die Ringe in dem Newton'schen Versuch und die Streifer welche Whewell beobachtete, von gleicher Natur sine Der wahre Entstehungsgrund ist zuerst von Young (1 angegeben worden; es ist die Interferenz zwischen zwi Strahlenbündeln, deren erstes an der Vorderfläche des Spie gels durch die trübenden Theilchen eines Spiegelelemente (durch Beugung) zerstreut, dann, in den Spiegel eindringene regelmässig zurückgeworfen und gebrochen, deren zweite dagegen, durch die Zwischenräume der trübenden Theilche in den Spiegel dringend, zuerst regelmäßig gebrochen un zurückgeworfen, beim Austritt alsdann an den trübende Theilchen zerstreut wird.

In dem ersten Abschnitt berechnet Stokes den Gang unterschied der beiden an einem Punkt des Ringsystem interferirenden Strahlenbüschel unter der Voraussetzung daß der Hohlspiegel aus einer Linse gebildet werde, welch vorn getrübt, hinten mit Amalgam belegt ist. Es ist zws hierbei nöthig, einen bestimmten Punkt der getrübten Fläch

<sup>(1)</sup> On the theory of light and colours, Phil. Trans. 1802.

Platten.

161

ins Auge zu fassen, dessen Coordinaten in einer zur Spiegelaxe senkrechten Ebene in Beziehung auf den Axenpunkt y sein mögen. Allein damit die Ringe in voller Deuthehkeit sich ausbilden, ist erforderlich, dass der Phasenunterschied der verschiedenen Strahlenpaare, welche von verschiedenen Punkten der getrübten Fläche nach dem namlichen Punkte des Ringsystems gelangen, gleich sei. 📤 घs der Forderung, dass der Gangunterschied unabhängig x und y sei, ergiebt sich das Resultat, dass die Ringe Deutlichsten gebildet werden, wenn der Lichtpunkt und der Schirm vom Spiegel einen Abstand haben gleich dem der coincidirenden conjugirten Brennpunkte. Gerade dann exscheinen auch die Ringe, wenn sie nicht auf einem Schirm \* Igefangen, sondern frei in der Luft schwebend betrachtet rden, wie fest, eben weil die Verzögerung unabhängig n x und y ist, ein gegebener Punkt der Ringe also der-▶ Lben Farbenordnung angehörig bleibt, gegen welchen Punkt der Spiegelfläche er auch projicirt gesehen werden Öge.

Die entwickelten Formeln ergeben ferner, das bei einer von der angegebenen Lage abweichenden Stellung der Lichtquelle (als welche Stokes eine kleine Lichtflamme der ein durch eine Linse entworfenes Sonnenbildchen ansendet) doch immer wenigstens ein gewisser Sector des Ringsystems in der Nachbarschaft des Bildes der Lichtquelle deutlich erscheint, und die Beobachtung bestätigt diese Ableitung der Theorie.

Was das Größenverhältnis und die Farbenfolge der Ringe betrifft, so erhält man, die Lichtquelle und Ringe im Abstand c des Spiegelcentrums angenommen, die Formel:

$$e_t = \sqrt{\frac{\mu\lambda}{t}} \cdot c$$

e, den Radius des ersten Rings, für welchen der Gangunterschied gleich einer Lichtwelle  $\lambda$ ,  $\mu$  den Brechungscoëfficienten der Glasmasse, t die Dicke des Glases bedeutet. Farben dicker Platten.

Für den hellen Ring der nten Ordnung ist en = e, V n. Die Farbenfolge ist dieselbe, wie die der speciell so genannten Newton'schen Farbenringe im durchgelassenen Lichte. Im weißen Licht sieht man nur etwa 8 Ringe, mit einem Prisma dagegen oder bei Anwendung homogenen Lichtes eine unbegrenzte Zahl. - Wenn der Lichtpunkt außerhalb der Axe liegt, so ist die achromatische Linie, welche dem Gangunterschied Null entspricht und vorher auf einen Punkt reducirt war, ein um die Axe concentrischer Kreis, in welchem ein Durchmesser zu Endpunkten die Lichtquelle und ihr Bild hat. Von jenem achromatischen Kreise aus steigen die Farbenordnungen nach Innen und nach Außen in concentrischen Kreisen an, deren Zahl im Innern übrigens eine beschränkte ist. Da von der inneren zur äußeren Grenze einer gegebenen Franse das Quadrat des Radius eine bestimmte Zunahme erfährt, so folgt, dass die von einer Ringfranse bedeckte Fläche eine constante, d. h. dass sie unabhängig von dem senkrechten Abstande des Lichtpunktes von der Axe ist. Die Breite der Franse einer bestimmten Ordnung muss also immer abnehmen, je mehr ihr Durchmesser wächst, indem gleichzeitig der achromatische Kreis sich erweitert. Die feineren Fransen lassen sich nur bei Anwendung einer feinen, intensiv leuchtenden Lichtquelle erkennen.

In dem zweiten Abschnitt behandelt Stokes die in einem getrübten Planspiegel gesehenen Streifen, und zwar leitet er zuerst die bezüglichen Formeln als specielle aus denjenigen für den Hohlspiegel ab, indem er den Krümmungshalbmesser unendlich groß annimmt. Die Beleuchtung an einem gegebenen Punkt des Streifensystems wird durch einen Kegel bestimmt, welcher in jenem Punkt seine Spitze und die Pupille zur Grundfläche hat.

Deutlich sind die Streisen offenbar dann, wenn für alle Aenderungen von x, y auf der getrübten Fläche innerhalb der Grenze des eben definirten Kegels der Gangunterschied sich nur um einen kleinen Bruchtheil einer Wellenlänge

dert, und es ergiebt sich, dass dieses Verhältniss dann eine tritt, wenn der Beobachter das Bild der Lichtquelle schaf begrenzt erblickt. Bei Bestimmung der Form und Swöse der Streifen kann die Pupille als ein Punkt angen mmen werden. Uebrigens leitet Stokes zum Zweck jener Estimmung die Formeln für das Phänomen der Streifen im e enen Spiegel noch besonders her, ohne vom Hohlspiegel szugehen, wodurch zugleich die in dem letzten Falle exageführten Näherungen wegbleiben und die Formeln ganz allgemein werden. Diese Formeln lehren, dass die Fransen System concentrischer Kreise sind. Verbindet man das Auge mit dem Lichtpunkt und seinem Bilde, und verlängert die erstere Linie bis zum Spiegel, verbindet dann die Durchschnittspunkte beider Geraden mit dem Spiegel, so ist die Mitte dieser Verbindungslinie das Centrum des Systems. Es ist klar, dass hiernach, wenn der Lichtpunkt rechts von dem aus dem Auge auf den Spiegel gefällten Perpendikel und zwar vor dem Auge liegt, die Kreise nach Rechts concav sein müssen; dass sie, während der Licht-Punkt neben und hinter das Auge rückt, in gerade und endlich in nach Links concave Streifen übergehen müssen. Die achromatische Linie des Systems geht durch die beiden genannten Durchschnittspunkte, was aber durch die Beobachtung nur dann bestätigt werden kann, wenn der Licht-Punkt vor dem Auge und nicht weit seitlich liegt, weil ausserdem die Ringe nicht weit genug reichen. Wenn der Lichtpunkt auf dem vom Auge zum Spiegel gefällten Per-Pendikel liegt, schwindet die achromatische Linie in einen Punkt zusammen, die Streifen werden concentrische Kreise Von der Farbenfolge der durchgelassenen Newton'schen Ringe; sie dehnen sich bis ins Unendliche aus, und er-Cheinen dann wieder, während der Lichtpunkt bis zum Auge und dann hinter dasselbe zurück rückt.

Stokes giebt die Formeln für das Anwachsen der Durchmesser und das Gesetz der Fransenbreiten der verschiedenen Farbenordnungen. Er beschreibt ferner aus-

Parben dicker Platten.

führlich, wie alle angeführten Folgerungen der Th durch das Experiment bestätigt werden können. den vorzugsweise interessanten Fall, in welchem die L quelle auf dem vom Auge zum Spiegel gezogenen Per dikel sich durch das Auge bis hinter dasselbe ber wusste Stokes der Beobachtung zugänglich zu ma indem er als Lichtquelle das durch einen kleinen Coi spiegel concentrirte Sonnenlicht anwandte und zwie jenem und dem ebenen Spiegel ein durchsichtiges Pla unter 45° Neigung aufstellte. In diesem erblickt mar Ringe in einer gegen das einfallende Strahlenbüschel : rechten Richtung, und durch Vor- und Rückwärtsbew des Auges kann man die oben gedachten Verhältnisse Abstandes von Lichtquelle und Auge und somit die d abhängigen Veränderungen im Ringsystem hervorbri Bei geringerem Abstande des Auges als der Lichtq vom ebenen Spiegel geht, wenn man den Kopf seit bewegt, das Centrum des Ringsystems in derselben 1 tung fort, bei größerem Abstand des Auges aber nach entgegengesetzten Seite. Wenn die Ringe bei gleie Abstand des Auges und der Lichtquelle unendlich we so erfüllt der centrale Fleck das ganze Gesichtsfeld; bleibt das Bild des Lichtpunktes von einigen schwach le tenden Ringen umgeben, welche auch beim Seitw bewegen des Kopfes concentrisch um jenen Punkt ble Diese Ringe sind von der Natur der kleinen Höfe, d Beugung erzeugt und unabhängig von dem Phänomer dicken Platten.

Im dritten Abschnitt behandelt Stokes die R welche durch einen krummen Spiegel gebildet und d mit dem Auge betrachtet werden, wenn dabei der L punkt und sein Bild nicht in derselben, auf der Axe kelrechten Ebene angenommen werden; im vierten schnitte die geraden Streifen, welche durch einen eb Spiegel unter beträchtlichem Einfallswinkel gebildet mit einem Auge entweder direct oder durch ein Ferr

gesehen werden. Wir können hier weder auf die Entwickelung der Theorie, noch auf die vielfältigen Winke und Nachweisungen eingehen, welche Stokes über die zweckmäßigste Art der Beobachtung und über die vollkommene Uebereinstimmung des Experiments mit der Theorie giebt, und bemerken nur, daß durch die letzteren Abschnitte die ganze Betrachtung erst vollkommene Allgemeinheit erhält, indem die in den beiden ersten Abschnitten erförterten Erscheinungen als die äußersten Fälle anzusehen sind, insofern im ersten die Ringe eine bestimmte Lage im

Raume haben, im zweiten Alles von der Lage und Bewe-

Platten.

Zung des Auges abhängt. Im fünften Abschnitte erörtert Stokes die Natur der Ablenkung (Zerstreuung), welche die beiden interferirenden Lichtbündel aus der Bahn des regelmäßig gebrochenen Lichtes erfahren. Es wäre a priori zu erwarten, dass man huliche Ringe oder Streifen, wie sie beschrieben worden, um durchfallenden Lichte dann wahrnähme, wenn man eine beiderseits getrübte Glasplatte gegen das Licht hielte, indem die an der ersten Fläche ungehindert durchgehenden, aber an der zweiten Fläche zerstreuten, mit den an der ersten Fläche zerstreuten aber an der zweiten Fläche ungehindert durchgehenden Strahlen interferirten. Daraus, dass man, Obgleich alle sonstigen Bedingungen des Phänomens vorhanden sind, dasselbe doch nicht wahrnimmt, schliesst Stokes auf das folgende Gesetz : Sollen zwei Bündel zerstreuten Lichtes interferiren, so ist es nothwendig, dass sie beim Hin- und Rückgang durch die nämliche Reihe von Theilchen zerstreut werden. Zwei Bündel, welche durch \*wei verschiedene Reihen von Theilchen zerstreut worden aind, verhalten sich, wenn sie auch ursprünglich aus der-Selben Quelle herstammen, zu einander, wie zwei Bündel verschiedenen Quellen. — Unter der Zerstreuung der Strahlen an der trüben Fläche will Stokes nicht die un-Reflexion und Brechung, sondern eine an dem Umfang der trübenden Theilchen stattfindende BeuFarben dicker Platten. gung verstanden wissen. Als Hauptbeweis für diese isicht führt er an, das polarisirtes Licht bei Vorgän der ersten Art depolarisirt werde, bei der Beugung seinen Polarisationszustand unverändert beibehalte. La man aber das Lichtbündel, ehe es zur trüben Oberflägelangt, durch ein Nikol'sches Prisma gehen, so zeige Betrachtung des Ringsystems durch einen zweiten Ni dass das Licht in den Farbenringen noch vollständig prisirt sei. Bezüglich noch anderer bestätigender Beobstungen von Stokes und von Pouillet verweisen wir die Abhandlung.

Stokes geht endlich im sechsten Abschnitte auf nähere Untersuchung der Beugung an den feinen Theile der getrübten Fläche ein. Er findet, dass die mit Beugung verknüpfte Interferenz unabhängig von derjeni Interferenz stattfindet, welche zu den Farben dicker F ten Veranlassung giebt. Wenn ein unregelmäßiges Pu oder etwas der Art zum Zerstreuen des Lichtes angewen wird, so sind keine Beugungsringe sichtbar, weil an ei gegebenen Punkte in der Ebene der Ringe die Beugu ringe verschiedener Staubtheilchen zur Deckung komp Bei Anwendung von Lycopodium sieht man beide R systeme, das durch Beugung und das dicker Platten. V die Flamme in die Axe gestellt, so geht aus der Deck beider Systeme eine abnorme Ungleichheit im Glanz Ringe hervor. - Wenn der Diffractionswinkel eine ber tende Größe erlangt, wird die Beugung sehr spärlich in Folge davon sind die Farbenringe bei beträchtlich Winkelabstande vom Bilde des Lichtpunkts nur schwi Die Beobachtung bestätigt diess; die Ringe sind an Seite des Bildes entschieden glänzender, als an der S der Flamme, auch dann noch, wenn man den direc Lichtschein der Flamme durch einen Schirm abblendet.

Die Formeln weisen aus, dass die Ringe und Strei bei einem Hohlspiegel und einem ebenen Spiegel auch bedeutendem Winkelabstand vom Bilde noch mit Lebhaf keit zu sehen sind. Bei einem Convexspiegel dagegen wächst der Diffractionswinkel sehr rasch mit der Entfernung vom Bilde. Daher ein solcher Spiegel zur Erseugung des Phänomens sich wenig eignet, da immer nur ein kleines Stück des Systems in der Nähe des Bildes zu sehen ist.

C. Kuhn (1) hat die fixen Linien im Sonnenspectrum Fraunhofersche Linien. einer Revision mit vorzüglichen optischen Hülfsmitteln unterworfen, eine neue Zeichnung des Spectrums herausgegeben und giebt als Resultat seiner Untersuchung an: 1) Dass die Anzahl der fixen Linien im rothen Antheil des Spectrums am Geringsten ist, nach dem violetten Ende hin zunimmt und im Violett selbst am Größten ist. 2) Dass die Anzahl der Linien von der Höhe der Sonne über dem Horizont abhängig ist; von der Grenze des wahrnehmbaren Spectrums jenseits A bis zum Gelb ist die Zahl der Linien in der Nähe des Sonnenaufgangs und Untergangs größer, als um Mittag. 3) Dass unter den gewöhnlichen Umständen die Zahl der Linien gegen 3000 ist. 4) Dass die Longitudinallinien zufällige Erscheinungen sind.

Salm - Horstmar (2) bemerkt mit Bezug auf die Epipolisirtes neueren Arbeiten von Stokes (3) über Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes, dass Strahlen, welche durch eine Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin gegangen, keineswegs die Eigenschaft verloren hatten, in Lösungen von Chlorophyll, Curcumatinctur und Absud von Rosskastanienrinde die diesen Flüssigkeiten eigenthümlichen Farbenerscheinungen zu zeigen. Der genannte Forscher hat die epipolischen Erscheinungen auch mit Lampenlicht erhalten.

Stokes (4) hat seiner Entdeckung, dass Lichtstrahlen Aenderung in der Broch. barkeit des

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 821; im Ausz. Pogg. Ann. XC, 609. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 175. — (3) Jahresber. f. 1852, 140. (4) Philos. Transact. 1852, Part II, 468; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 177; im Auss. Ann. ch. phys. [8] XXXVIII, 491; Instit. 1853, 52; die Aenderung in aus dem Innern durchsichtiger Flüssigkeiten und starrer der Brech-barkeit des Substanzen, sowie aus den oberflächigen Schichten opaker

Körper mit anderer Brechbarkeit und Farbe, also mit einer andern Periode der Aetherschwingungen zurückkehren, als sie bei dem Eindringen oder Auftreffen besassen, - eine sehr ausführliche Darstellung gewidmet, worin er alle früheren, dieser Materie verwandten Beobachtungen aufführt, alle einzelnen von ihm bei durchsichtigen und bei opaken Körpern angewendeten Beobachtungsmethoden und Apparate beschreibt, die Resultate aller einzelnen, mit einer grofsen Menge verschiedenartiger Körper angestellten Versuche mittheilt, alle in diesem neuen Gebiete zweckmässig befundenen Wortausdrücke erläutert und endlich eine Theorie der Erscheinungen zu geben versucht. Diese Ausführlichkeit ist vollkommen an ihrem Orte bei einem Gegenstand, welcher ganz neue Vorstellungen über das Verhalten der Lichtstrahlen begründen soll, da man seit Newton die Brechbarkeit eines Strahls als einen unveränderlichen Character desselben, also, im Sinne der Undulationstheorie gesprochen, die Schwingungsdauer als bei allen Vorgängen der Zurückwerfung, Brechung, Zerstreuung, Beugung u. s. w. sich stets gleich bleibend, zu betrachten gewohnt war. Eben darum werden wir, zumal da bereits im vorjährigen Berichte (1) die Fundamentalerscheinungen, die wesentlichen Resultate und Anwendungen der "wahren innern Dispersione mitgetheilt wurden, auf einen ausführlicheren Auszug der umfangreichen Arbeit von Stokes hier nicht eingehen, indem wir der Ueberzeugung sind, dass der für einen so durchaus neuen Gegenstand sich näher interessirende Leser

Beobachtungen von Brewster über eigenthümliche Färbung im Flusspath und von J. Herschel über epipolische Diffusion in Flüssigkeiten, welche als Vorläufer der Beobachtungen von Stokes zu betrachten sind, finden sich neu mitgetheilt in Ann. ch. phys. [8] XXXVIII, 376. 378. 379; Arch. ph. nat. XXIV, 67.

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 140.

sich nicht enthalten wird, der Originalabhandlung ein sorg- Acaderung in der Brech. fältiges Studium zu widmen. Nur einige wesentliche Re- barkeit des sultate und theoretische Gesichtspunkte, welche im vorjährigen Bericht unerwähnt geblieben sind, wollen wir hier nachtragen.

Stokes, von der Ansicht ausgehend, dass die Qualität eines Lichtstrahls nur durch seinen Polarisationszustand und seine Schwingungsperiode characterisirt sei. hatte das mit geänderter Farbe aus dem Innern einer Chinin- oder Chlorophylllösung zurückgestrahlte Licht zuerst auf seine Polarisation untersucht und es vollkommen unpolarisirt gefunden, so dass ihm nur übrig blieb, die Aenderung der zweiten Eigenschaft, der Schwingungsperiode und davon abhängigen Brechbarkeit und Farbe anzunehmen. Die vollkommene Abwesenheit der Polarisation bildet eines der wesentlichen Unterscheidungszeichen der wahren inneren Dispersion von der falschen. Mit letzterem Ausdruck bezeichnet Stokes das Licht, welches an feinen, in der durchsichtigen Masse suspendirten fremdartigen Theilchen zurückgeworfen wird und welches bei näherer Betrachtung als von einzelnen leuchtenden Pünktchen ausgehend, als in seiner Farbe ungeändert und endlich in der Reflexionsebene polarisirt erkannt wird.

Der genannte Forscher hat seiner Abhandlung eine Zeichnung der fixen dunkeln Linien beigegeben, welche er jenseits des aus der Fraunhofer'schen Abbildung bekannten Linienpaares H im Violett wahrnahm. Es sind 32 Linien, doch zweifelt Stokes nicht, dass er mit einer Linse von größerer Brennweite und bei Anwendung einer feineren Spalte weit mehr Linien gesehen haben würde. Jene 32 Linien hat der genannte Forscher, ohne sich auf eine Identificirung derselben mit den in bereits früher von Becquerel, Draper und Silbermann abgebildeten chemischen Spectren enthaltenen Linien zu beschäftigen, in 5 Gruppen abgetheilt und diesen die Namen H, l, m, n, p gegeben. Wenn Stokes das Auge so weit vor das reine

Aendereng in Spectrum brachte, dass er die Linien H deutlich erkannte. der Brecht des so erhielt er bei einem ersten Versuch noch einen directen Lichteindruck bis zur Gruppe 1; mittelst besonderer Vorrichtungen bei einem späteren Versuch (1) aber gelang es ihm, die Strahlen noch bis zur Gruppe p direct zu sehen. und er glaubt, dass von ihrer Farbe die Corolle des Lavendels die beste Vorstellung gebe. Weder das Leuchtende des Blau's noch die Röthe des Violett's fand sich in diesen. Ein merkwürdiger Unterschied bezüglich der Absorptionskraft für die brechbarsten Strahlen besteht zwischen Glas und Quarz. Als Stokes (2) Linsen und Prismen sowohl, als die Platten des Trogapparates, welcher die Lösung der dispergirenden Substanz enthielt, aus Quara hatte anfertigen lassen, erhielt er ein Spectrum von Sonnenlicht, welches sich doppelt so weit über die Linie H hinaus erstreckte, als das mit Glas erhaltene, und die vorherschon gesehenen Theile erschienen lichtstärker. zu schließen, dass Becquerel mit einem Quarzprisma ein. photographisches Spectrum erhielt, welches sich nicht über das System p hinaus erstreckte, müssen die noch brechbareren Strahlen eine geringe, oder keine photographische Wirkung haben. Als Stokes (3) endlich den Lichtbogen. einer Volta'schen Batterie als Lichtquelle anwandte, erhielt er mit dem Quarzapparat ein Spectrum, welches sechsbis acht mal so lang als das sichtbare Spectrum für sich war, und sich von einem Ende zum andern mit hellen Streifen erfüllt zeigte. Das Spectrum des Entladungsfunkenseiner Leidner Flasche war eben so lang, bestand aber nur aus isolirten hellen Streifen. Wenn ein Glasstück eingeschaltet wurde, verkürzten sich die Spectren auf einen kleinen Bruchtheil ihrer vorigen Länge.

Stokes (4) bemerkt, wenn auch die dispergirende

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 339. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 341. - (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 627; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 258. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 320.

Stabstanz während der Erregung der thätigen Strahlen sich Aenderung in der Brechwie eine selbstleuchtende verhalte und auch die vorzugs- barkeit de Lichtes. weise Wirksamkeit der brechbareren Strahlen eine Aehnlichkeit des ganzen Vorgangs mit der Phosphorescenz begründe, bestehe doch eine wesentliche Verschiedenheit darin, dass die innere Dispersion sich nicht, wie die Phosphorescenz, auf benachbarte Theile übertrage, da sonst die dunkeln Linien nicht sichtbar werden, oder doch nach Beginn des Versuchs allmälig verschwinden müßten. Der auffallendste Gegensatz aber besteht in dem augenblicklichen Auftreten und Wiederverschwinden der inneren Dispersion beim Zulassen oder Wiederabschliefsen der erregenden Strahlen (1). Auch scheint zwischen den Substanzen, welche Brechbarkeitsänderungen hervorbringen, und denjenigen, welche freiwillig oder bei Erwärmung vorzugsweise reichlich phosphoresciren, keinerlei Beziehung zu bestehen. Die ersteren Phosphoresciren nicht, die letztern sind unempfindlich für innere Dispersion.

Den eigentlichen Hergang der innern Dispersion denkt sich Stokes (2) so, dass die Aetherschwingungen des einfallenden Strahls innerhalb der complexen Molecüle der dispergirenden Substanz Störungen hervorrufen und dadurch Veranlassung zu Oscillationen von anderer Periode werden, als diejenige des einfallenden Strahles selbst ist. Der genamte Physiker erinnert daran, dass die Mechanik die Gleichheit der Periode in den erregenden und den erregten Schwingungen unter den Voraussetzungen beweise, dass die Schwingungen als unendlich klein und dass die das schwingende Molecül zur Gleichgewichtslage zurücktreibenden Kräfte der ersten Potenz der Ausweichung proportional zu setzen seien. Die chemisch zersetzende Wirkung insbesondere der brechbareren Strahlen aber lasse annehmen, dass

<sup>(1)</sup> Denselben Umstand hat Moser (Pogg. Ann. LXXXIX, 165) als wesentlichen Unterschied der innern Dispersion und der Phosphorestervorgehoben. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 822.

Aenderung in die Excursionen der Theilchen, wenn auch gegen die Längeeiner Lichtwelle, doch nicht gegen die linearen Dimensionens
eines complexen Molecüls als unendlich klein zu betrachtens
seien; und dieß gelte wohl auch dann noch, wenn die Erschütterung des Molecüls nicht bis zur völligen Trennung
seiner Einzelatome gehe. Wenn zudem in dem Ausdruckfür die zurückführende Kraft die von der ersten Potenz der
Verschiebungen abhängigen Glieder entweder Null oder
doch sehr klein sind, so wird in den Molecülen eine Arts
unregelmäßiger Bewegung hervorgerufen, nicht von der
Periode der erregenden Schwingungen, aber immerhin uns

einen mittleren Gleichgewichtszustand erfolgend.

Der Umstand, dass der nämliche Körper seine dispergirende Kraft in verschiedenen Aggregatzuständen beibehält. das Chlorophyll in seinen Lösungen, wie im grünen Blattdas salpetersaure Uranoxyd als fester Krystall und imm Wasser gelöst, beweist, dass die Aenderung der Brechbarkeit nicht von den Oscillationen der ganzen Molecüle, sondern von denjenigen ihrer Bestandtheile ausgeht. Insoferra ist die innere Dispersion, wie auch die innig mit ihr zusammenhängende Absorption, von höherer Ordnung als die Erscheinungen der Polarisation, welche in vielen Fällen offenbar nur von der Krystallaggregation der Molecule abhängig ist-Das Raisonnement, durch welches Stokes nachweist, in welcher Weise die Gesetze der Mechanik mit der Annahme in Einklang zu setzen sind, dass von den gestörten Molecülen Oscillationen anderer Periode ausgehen, als diejeniger der erregenden Strahlen war, und warum es nothwendig immer Oscillationen längerer Dauer, also Strahlen von geringerer Brechbarkeit sind, - wird der Leser am Besten aus der Abhandlung selbst entnehmen, da es durch einen Auszug leicht an Deutlichkeit verlieren dürfte. diesem Räsonnement die zurückführenden Kräfte vorzugsweise höheren Potenzen der Ausweichungen proportional gesetzt werden, so bemerkt Stokes, dass eine von ihmmitgetheilte Beobachtung, wonach zwei gleich helle einfallende Lichtbündel beim Zusammenwirken auch nicht mehr Aenderung in als die doppelte Intensität des dispergirten Lichtes erzeugen. barkelt des einer besonderen Erklärung bedürfe; ebenso die weitere Thatsache, dass Farbenänderung sehr brechbarer Strahlen durch gleichzeitig einwirkendes Licht von geringerer Brechbarkeit nicht verhindert oder auch nur vermindert werde. Stokes nimmt an, dass immer nur sehr wenig Molecüle des dispergirenden Mittels in der wirksamen Schwingungsbewegung begriffen seien, zwei gleich helle Strahlenbüschel also nur die doppelte Anzahl Molecüle bewegen; ferner, dass wenn von einem Bündel stark brechbarer erregender Strahlen eine dispergirende Bewegung, etwa von 1 pC. der Molecüle, eingeleitet werde, ein gleichzeitig einfallendes, eben so helles Strahlenbündel niederer Brechbarkeit die dispergirende Bewegung von auch nur 1 pC. dieser schwingenden Molecüle, also nur von 0,0001 aller vorhandenen, hindern könne.

Am Schlusse seiner Untersuchung bemerkt Stokes, dass es natürlich sei, dass der Theil des Lichtes, welcher zu Molecularstörungen verbraucht werde, für die Wahrnehmung verschwinde, oder absorbürt werde, und er ist geneigt, jede Lichtabsorption auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Gegen die so sinnreich entwickelte Theorie der Absorption von Wrede (1) wendet er ein, dass durch Interferenz niemals Licht völlig verschwinden könne, was bei den Absorptionserscheinungen doch offenbar der Fall sei, sondern dass jener Vorgang allein die Vertheilung des Lichtes modificire.

Indem Stokes (2) annimmt, beim Durchgang durch Schichte dt sei qdt der absorbirte, rdt der reflectirte nach allen Richtungen zerstreute Antheil und n der chtheil, welcher angiebt, wie viel von letzterem in's ge gelangt, findet er für die Intensität Jo des einfallenden Lichtes folgende Ausdrücke für das durchgehende und das

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XXXIII, 353. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 287.

Aenderung in reflectirte Licht, wobei noch vorausgesetzt wird, der Körp

barkeit des
Lichtes.

habe die hinreichende Dicke, um alle Farbe zu entwicke

die er überhaupt zu geben vermag:

$$J = J_0 e^{-(q+r)t}$$
  $J' = \frac{nr}{2(q+r)} J_0.$ 

Da die die gewöhnliche Reflexion begleitende Fa meist nur schwach ist, so kann man die chromatisch Veränderungen von r vernachlässigen. Dagegen erfährt mannigfache, oft sonderbar scheinende Aenderungen, welc von der Brechbarkeit des Lichtes abhängen. Zwei Curv deren Abscissen proportional dem Brechungsverhältni sind, deren Ordinaten aber die Verhältnisse J und darstellen, haben ihre Maxima und Minima bei denselt Abscissen; wenn aber die Dicke nicht so klein ist, dass ( Mittel die Farbe im durchgelassenen Lichte nicht vollsti dig entwickeln kann, werden die größten und kleins Ordinaten in der Transmissionscurve stärker hervortret wie aus der Natur der obigen mathematischen Ausdrüc sich ergiebt; die Absorptionsstreifen wird man im Spectri des durchgelassenen Lichtes am Deutlichsten beobacht - Werden Substanzen in lockerer Form, als Pulver, and wendet, so wird r bedeutend, die zerstreute Lichtmenge Ganzen wird groß, die Farbe aber schwach. Benässt n das Pulver, so nimmt r oder die nach Aussen zerstre Lichtmenge ab, die Farbe wird dunkler; in größerem Ms beobachtet man diess, wenn der betreffende Körper in cc pacter und homogener Masse angewendet wird.

In einer neueren Mittheilung beschreibt Stokes eine Methode, die Brechbarkeitsänderung an opaken utransparenten Substanzen bei bloßem Tageslicht mittsehr einfacher Hülfsmittel zu beobachten. Außer der prüfenden Substanz selbst sind noch zwei, oder bequen

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 304; Pogg. Ann. XCI, 158; In. 1853, 417.

drei Hülfsplatten absorbirender Medien anzuwenden. Im Aenderung in Fensterladen eines dunkeln Zimmers ist ein Loch von mehreren Zollen Durchmesser ausgeschnitten und dicht darunter ein kleines, oben geschwärztes Brett befestigt, welches als Träger der zu untersuchenden Substanz dient. Das Loch wird mit dem von Stokes sogenannten Hauptabsorbens geschlossen, welches fast den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums wegnimmt und nur die schwach leuchtenden und unsichtbaren Strahlen von hoher Brechbarkeit durchlässt. Der zu untersuchende Körper wird dann durch das zweite Medium, das sogenannte complementare Absorbens, betrachtet, welches für die im ersten Medium absorbirten Strahlen möglichst durchgängig, für die dort durchgelassenen aber möglichst opak sein muss. Es ist klar, dass, wenn beide Medien zusammengenommen wirklich für alle Strahlen völlig undurchgängig wären, man die zu prüfende Substanz nur vermöge eingetretener Brechbarkeitsänderung (wahrer innerer Dispersion, Fluorescenz) leuchten sehen könnte. Um in einem gegebenen Falle eine Controle zu haben, braucht man nur das complementare Absorbens abwechselnd mit dem ersten zusammen vor das Loch und wieder vor das Auge zu bringen. Eine größere Helligkeit bei letzterer Anordnung beweist für Fluorescenz. Bei schwach fluorescirenden Substanzen ist es, wie der Verfasser angiebt, besser, das zweite Medium beständig an seiner Stelle vor dem Auge zu lassen und noch ein drittes, sogenanntes Uebertragungsmedium anzuwenden, welches man in der angegebenen Weise seine Stelle wechseln lässt. Uebrigens verräth auch schon die Fluorescenz ihr Dasein durch die mit ihr Verbundene Farbenänderung. Noch sicherer fand Stokes die Vergleichung, wenn neben die Substanz eine kleine weise Porcellantafel, welche gar nicht fluorescirt, gesetzt and mit jener gleichzeitig beobachtet wurde.

Legt man die Substanz auf die Porcellantafel, hält dicht sie einen Schlitz, welcher zum Theil auf die Substanz, Zum Theil auf die Tafel projicirt gesehen wird, und be-

Lichtes.

Aenderung in trachtet den Schlitz, anstatt mit dem complementaren A sorbens, mit einem Prisma, so hat man die Wirkung Brechbarkeitsänderung unmittelbar vor Augen. Selbst einem ungewöhnlich trüben Tage konnte Stokes mit da sen Mitteln die Fluorescenz des weissen Papieres auffind

> Power (1) hat allgemeine Betrachtungen über gegenseitige Einwirkung von Lichtstrahlen und materiell Substanzen angestellt und giebt an, auf theoretischem Weste gefunden zu haben, dass jedesmal, wenn die bewegte Aether. masse beim Auftreffen der Bewegung auf eine materiel Ie Substanz von ihrer lebendigen Kraft verliere, zugleich eine Verminderung der Brechbarkeit eintreten müsse, - also die Aenderung, welche Stokes fand. Der Verfasser versichert, noch eine Anzahl anderer, bis jetzt zum Theil noch nicht erklärter Erscheinungen, wie z. B. diejenigen im rechts und im links drehenden Quarze, aus seiner Theorie ableiten zu können.

Farben theorie.

Plate au (2) hat sich zu zwei Reclamationen verazzlasst gesehen, die eine bezüglich einer Bemerkung von Helmholtz (3), dass die Combination der Farben mittelst des Farbenkreisels andere Resultate gebe, als die Mischu= & der Pigmente; die zweite bezüglich der Angabe von U ==- ' ger (4), dass Ruete einen Plateau'schen (5) Apparat 🙃 vervollkommneter Form zur Vorführung der Unger schen Farbenaccorde angewendet habe. Plateau bemer 5 dass der Apparat in analoger Weise von ihm bereits ang wendet worden sei und zu dem gedachten Zwecke kein weiteren Vervollkommnung bedurft habe.

Grassmann (6) ist gegen die Ansicht von Hel Theorie der Parben holtz (7) aufgetreten, wonach unter den Farben

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 218; Instit. 1853, 391. — (2) Pogg. 🕰 LXXXVIII, 172. - (3) Jahresber. f. 1852, 129. - (4) Jahresber - £ 1852, 139 u. Pogg. Ann. LXXXVII, 128. — (5) Jahresber. f. 1849, 1 - (6) Pogg. Ann. LXXXIX, 69; Phil. Mag. [4] VII, 254. - (7) resber. f. 1852, 128.

Spectrums nur zwei (Gelb und Indigoblau) vorkommen Theorie der sollen, welche zusammen reines Weiss geben, also Complementarfarben sind. Wir halten es indess nicht für geeignet, auf die Kritik Grassmann's hier näher einzugehen, da die von ihr gebotenen apriorischen Demonstrationen, welche ohnehin, da sie von keinen neuen Beobachtungen unterstützt werden, gegen Thatsachen nur schwer aufkommen, nur bei wörtlicher Mittheilung ihre Verständlichkeit behalten könnten. Die hier erörterten Fragen gehören überhaupt zu den misslichen, insofern auch die experimentelle Behandlung wegen störender Eigenschaften der Materialien und nur zu leicht möglichen subjectiven Einflüssen Täuschungen unterworfen ist. Grafsmann denkt sich die Farben zu einem Kreise geschlossen, indem er annimmt, dass das Violett wieder in Roth übergehe, was unter besonders günstigen Umständen (1) auch beobachtet werden könne. Er unterscheidet an jedem Farbeneindruck den Farbenton, dessen Mass die Schwingungsdauer, die Intensität der Farbe, deren Mass das Quadrat der Schwingungsweite, und die Intensität des beigemischten Weiss. Ein Farbeneindruck tann in einen andern übergehen, indem die Schwingungsdauer sich stetig ändert, oder indem die Schwingungsintensität des Farbentones abnimmt, bis er im Weiss untergeht and dann, indem derselbe abzunehmen fortfährt, ein anderer Farbenton hervortritt.

Grassmann weist zunächst nach, indem er die Lage der Newton'schen Farbengrenzen gegen die Fraunhofer'schen Linien folgender Massen bestimmt:

```
Anfangsroth,
B
C - D, 7: 6 (2)
Anfangsrolett,
D - E, 1: 10
Anfangsviolett,
D - E, 10: 1

Anfangsviolett,
Endviolett

H

Anfangsviolett,
Endviolett

H

Consideration of the control of the
```

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XXIII, 441; — (2) Die Zahlen bedeuten, dass das bervall C bis D in 13 gleiche Theile getheilt und solches von C aus genommen werden müssen, um zur Grenze des Orange zu gelangen.

Theorie der Gelb und Indigo zu Weiß mit der Newton'schen F
Farben.

mischung: benregel harmonire. Aus den Versuchsreihen von Hell znholtz glaubt Graßmann die folgenden Complementerfarben, welche sich also je zwei zu Weiß ergänzen, able zu können:

Gelb, Gelbgrün, Grün, Grünblau, Himmelblau, Indigo Indigo, Violett, Purpur, Roth, Orange, Gelb.

In den übrigen Betrachtungen Grassmann's ist uns Manches aufgefallen, wie z. B. dass die Intensitäten gleicher Farbentöne durch die arithmetische Summe der Componenten, die Intensität einer Mischfarbe aus verschiedenen Farbentönen dagegen durch die geometrische Summe (Disgonale eines Parallelogramms, worin die Intensitäten der zu mischenden Töne die Seiten) der Componenten gefurn den werden solle; ferner, dass die Intensität eines Farbentones nicht dem Quadrate, sondern der ersten Potenz der Schwingungsweite proportional gesetzt wird.

Betrachtungen über den Zusammenhang der Farbe natürlicher Körper mit ihrer chemischen Zusammensetsung und molecularen Constitution sind von Horsford (1) mitgetheilt worden.

Analogie swischen den Farben und Tönen,

Drobisch (2) hat bemerkt, dass die von Fresnel und von Herschel für die Grenzen der verschiedenen Farbenräume des prismatischen Bildes gegebenen Oscilltionszahlen im Wesentlichen sich auf Newton's Messugen gründen; dass sie daher nicht, wie Drobisch früher wollte, zur Bestätigung der von Newton selbst außstellten Analogie zwischen den jenen Grenzen angehörigen Strahlen und gewissen musikalischen Intervallen die en können. Wie der genannte Physiker früher mit Zugrundlegung jener von Fresnel und Herschel gegeben Oscillationsmengen für die Farbengrenzen die Verhaltnisse

for

-den

<sup>(1)</sup> Edinb. phil. J. LIV, 294, aus Proceed. of the Americ. assoc—the advancement of science. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 519, aus. Abhandl. der Künigl. Sächs, Gesellsch. d. Wissensch. 1852.

, so hat er nun neuerdings, mit Anwendung der Fraunir'schen Zahlen, der angedeuteten Analogie durch die

$$\left(\frac{9}{8}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{5}{4}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{4}{8}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{5}{8}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{16}{9}\right)^{\frac{1}{4}} 2^{\frac{1}{4}}$$

igen zu können geglaubt. Uns will es scheinen, als lerartige Rechnungen nicht zu fruchtbaren Resultaten en können, da das Auge einmal nicht die Fähigkeit Ohres besitzt, einfachere Verhältnisse der Oscillationsgen von weniger einfachen durch unmittelbare Wahrnung und mit Bestimmtheit zu unterscheiden.

Biot hatte schon gefunden, dass dünne Goldblättchen Polarination durchfallende Licht polarisiren. Rollmann (1) hat Brechung in Metallen. be Blättchen als polarisirende und analysirende Vorung angewendet, und gefunden, dass sie als Zerleger Farben der dünnen Gypsplatten, gekühlten Gläser u. s. w.

Vorschein bringen; dass, wenn man geradelinig polates Licht durch ein solches Blättchen gehen lässt, während e Brechungsebene, und die Schwingungsrichtung des egers um 45° gegen die Schwingungsrichtung des einaden Lichtes geneigt sind, eine Kalkspathplatte in ihrem system die Erscheinungen der elliptischen Polarisation rkennen giebt.

Beer (2) hat die Frage behandelt, welches die Bewe-Brechung in g der in einem einaxigen Krystalle gebrochenen Strah- Krystallen. sei, wenn der einfallende Strahl um das Einfallsloth t. Das allgemeinste Resultat, zu welchem er gelangt, \*: Beschreibt ein Lichtstrahl, welcher auf eine optischrige doppeltbrechende Krystallplatte trifft, um das Einloth als Axe einen Kegel des zweiten Grades, so beziben der ordentlich und außerordentlich gebrochene

Brochung in Strahl, sowie die Normalen der ordentlich und außer einantien dentlich gebrochenen Wellen ebenfalls einen Kegel des zweiten Grades. - Beschreibt der einfallende Strahl einen Rotationskegel, so umschreibt der außerordentlich gebrochene Strahl einen elliptischen Kegel. In negativen Krystallen ist der Hauptschnitt der größten Oeffnung dieses letzteren Kegels senkrecht zum optischen Hauptschnitt d. Krystalls; in einem positiven Krystalle fallen beide Haup\* schnitte zusammen. - Schneidet man den Kegel des außerordentlichen Strahles durch eine der brechenden Fläcke parallele Ebene im Abstande 1 von derselben, so wird das Axenverhältniss der so erhaltenen Ellipse in einem negativen Krystalle bei senkrechter Incidenz ein Minimuzz, bei der streifenden Incidenz ein Maximum; bei einem positiven Krystalle kehren sich diese Verhältnisse um. - Der Mittelpunct der gedachten Ellipse bewahrt in ein und dexselben Krystallplatte bei jeder Incidenz dieselbe Lage. -Im Verlaufe seiner Entwickelungen macht Beer noch den in den meisten Lehrbüchern übersehenen Umstand auss. merksam, dass derselbe Krystall für Strahlen sowohl sitiv als negativ sein könne. Endlich gelangt er noch Zu folgendem Satze: Bei einer der optischen Axe parallel geschnittenen Krystallplatte bleibt das Verhältniss zwischen den Tangenten der Winkel, welche die Projectionen des einfallenden und des außerordentlich gebrochenen Strahl auf der brechenden Fläche zurücklegen, constant, und zw 🕮 ist sein Werth dem Quadrate des Quotienten der beiden

Beer (1) hat ferner mit der ihm eigenen analytischen Gewandheit einige Sätze entwickelt, welche sich auf inne und äußere Spiegelung, sowie auf Brechung an eben Begrenzungsflächen optisch einaxiger Krystalle beziehen. Wir bedauern, auf die Darstellung der Entwickelung

Hauptbrechungsindices gleich.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 56.

bet hier nicht eingehen zu können. Die Resultate be- Brechung in glich der Spiegelbilder eines leuchtenden Punktes, wel- Krystallen. r sich im Innern einer einaxigen Krystallplatte befindet. sen sich in folgendem Satze zusammenfassen: Das von em solchen Punkte ausgehende Licht zerfällt, nachdem an einer ebenen Begrenzungsfläche eine Reflexion eren, in vier verschiedene Gruppen von Strahlen, nämlich e Gruppe ordentlicher Strahlen, welche von dem orstlichen Punktspiegelbilde divergiren, eine zweite Gruppe lentlicher Strahlen, die von einer Brennfläche ausgehen, 1 zwei entsprechenden Gruppen außerordentlicher Strah-, welche von dem außerordentlichen Punktspiegelbilde 1 von einer Zurückwerfungsbrennfläche ausgehen.

Die Wellenfläche der außerordentlich gebrochenen ahlen bei dem Uebergang des Lichtes aus einem isotro-Mittel in eine senkrecht zur Axe geschnittene einge Krystallplatte ist eine Rotationsfläche zweiten Gra-Nennt man v die Geschwindigkeit des Lichtes im ern, v' die der ordentlichen Welle, v'' die davon am Mein abweichende Geschwindigkeit der außerordentlichen elle im zweiten Mittel, so ist jene Rotationsfläche ein ipsoid, wenn v" > v, ein zweischaliges Hyperboloïd, wenn √v. Je nachdem v'² größer oder kleiner als v''² — v², die Fläche in Richtung der Rotationsaxe verlängert oder kürzt. Für den Fall v" = v geht die Brennfläche der rochenen Strahlen in einen Punkt über, welcher senktht unter dem leuchtenden Punkte in einer Entfernung a der brechenden Ebene liegt, die sich zu der des leuchiden Punktes, wie die Geschwindigkeit der ordentlichen ahlen im Krystalle zur Geschwindigkeit des Lichtes im tropen Mittel verhält.

Um die zur erwähnten Wellenfläche einer außeroratlichen Strahlenmasse zugehörigen Strahlen zu erhalten, ht man an jene alle möglichen Tangentialebenen und mit den parallel Tangentialebenen an die elementare Wellenche des krystallinischen Mittels, und durch die Berüh-

Brechung in rungspunkte der ersteren Parallele mit den Radien, welche der Berührungspunkten der letzteren gezogen sirad.

Jene Parallelen machen den verlangten Strahlencomplex aus, und der Inbegriff der Durchschnitte von zwei nächst an eine ander gelegenen Strahlen ist die Brennfläche des Complexes

Die Wellenfläche der ordentlich gebrochenen Strahlen ist, je nachdem v' größer oder kleiner als v ist, ein verlängertes Rotationsellipsoïd oder ein verlängertes zweischeliges Rotationshyperboloïd. Da die Elementarwellen sphirisch sind, so folgt, daß die Wellenfläche während der Fortpflanzung stets der erwähnten Fläche zweiten Gradparallel bleibt, so wie daß die Diakaustik der Strahlendie Evolute jener Fläche ist.

Bei dem Uebergang des Lichtes aus einem einaxige in ein isotropes Mittel ist der zuletzt angeführte Satz wörlich anwendbar, indem nur die Bedingung für das Ellipsoïd v > v", für das Hyperboloïd v < v" ist.

Bei dem Uebergang des Lichtes aus einem einaxiges in ein anderes einaxiges Mittel ist die Wellenfläche ein Ro tationsellipsoïd oder Hyperboloïd, je nachdem die Differen v'' - v", der Geschwindigkeiten der außerordentlichen Wel len im zweiten und ersten Mittel, positiv, oder negativ ist Bezüglich der Grenze der totalen Reflexion im Innern eine einaxigen Krystalls fand Beer den folgenden Satz: Befindet sich im Innern eines einaxigen krystallinischen Mittels welches durch eine Ebene von einem isotropen Mittel getrennt wird, ein leuchtender Punkt, so werden alle von den letzteren ausgehenden, auf die Begrenzungsfläche fallende außerordentlichen Strahlen partial reflectirt, sobald sie in nerhalb eines gewissen Kegels des zweiten Grades gelege sind, dessen Spitze der leuchtende Punkt ist. Alle übr gen außerordentlichen Strahlen, welche von dem Punk aus auf die Trennungsfläche gelangen, erleiden totale Reflexion. - Für die ordentlichen Strahlen erhält man eine Grenzkegel mit kreisförmiger Basis, dessen Gestalt aus de elementaren Dioptrik bekannt ist.

Grailich (1) hat eine analytische Behandlung der Brochung in Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen gegeben, indem er insbesondere die Zurückwerfung und Brechung an der ebenen Fläche untersuchte, an welcher die Zwillingskrystalle sich berühren. Für diejenigen durchsichtigen Substanzen des quadratischen und hexagonalen Systems, bei welchen Zwillingsbildung beobachtet wurde und deren optische Constanten hinlänglich genau bekannt sind, folgt hier die Uebersicht der Neigungen α der optischen Axen gegen die Zwillingsflächen.

```
Kakkepath: n. = 1,66360; n. = 1,48868;
   <del>---</del> 90°
                für die Zwillingsfläche
   = 68°44'45" »
                                       - 🛔 R
   = 45°28'26" n
                                          R
  = 26°52'47" "
                                      77
                             77
     = 26°15′14" .
                                     senkrecht auf die Axenkante von R
( = 0° für die Zwillingsfläche ∞ P = 42°15′42″ n n = 1,55681;
· = 90°
Diagras: n. = 1,667; n. = 1,728
4 - 39°16'21" für die Zwillingsfläche - 2 R
```

Wir können dem Gang der analytischen Entwickelung hier nicht folgen und heben nur die Resultate dieser schönem Arbeit hervor, welche sich ohne engeren Anschluss die Rechnung selbst verständlich wiedergeben lassen. Grailich fand, dass bei allen einaxigen Zwillingskrystallen eine Lichtwelle, welche parallel mit dem Hauptschnitte fortschreitet, sich ohne Unterbrechung durch beide Individuen verbreitet. Der einfallende und der gebrochene Strahl liegen mit der Projection der optischen Axe in die Grenzebene stets in der nämlichen Ebene. In optisch-einaxigen Zwillingskrystallen ist für alle ordentliche und außerordentliche Wellen und Strahlen der Reflexionswinkel an der Zwillingsfläche gleich dem Brechungswinkel. Der Reflexionswinkel wird daher nur in dem einzigen Falle dem Einfallwinkel gleich, wenn der ins zweite Medium dringende

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 817.

Strahl ungebrochen fortgeht, was bei der ordentlichen C ponente des einfallenden ordentlichen Strahles eintrifft.

Farbenringe in einaxigen Krystallen.

G. S. Ohm (1) beschreibt eine Interferenzerschein einaxiger Krystalle, welche bis jetzt in den Lehrbück der Optik nicht beschrieben ist und welche der genat Physiker wahrgenommen, ehe er eine dasselbe Phänor theoretisch ableitende Stelle einer Abhandlung von La berg (2) kannte. Zwei unter 45° gegen die Axe schnittene Kalkspathplatten sind so auf einander gelegt, die Axen in die nämliche, zu den Schnittflächen norn Ebene fallen und einen rechten Winkel mit einander bile Zwischen gekreuzten Turmalinen beobachtet man dann lipsen, deren große Axen in die Ebene der optischen A beider Krystallplatten fallen; ein schwarzes Kreuz ist n vorhanden. Macht man die beiden Schwingungsrichtun durch Drehen des einen Turmalins parallel, so geht Erscheinung durch ein gleichförmiges Helldunkel in complementare über. — Wählt man zu dem Versuche n der angegebenen Art geschnittene Bergkrystallplatten, sieht man neben den Ellipsen noch geradelinige Strei senkrecht zu den großen Axen der Ellipsen, welche, je n der Lage der Ebene der optischen Axen der beiden K stallplatten gegen die Schwingungsrichtung des einfallen Lichtes, jene Curven überstrahlen, oder von ihnen ül strahlt werden.

Epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte. Wilde (3) hat den epoptischen Farben dünner K

(1) Pogg. Ann. KC, 327. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, Langberg reclamirt auch bezüglich der experimentellen Constatis der oben erwähnten Erscheinung, und zwar unter mannichfach äußeren Bedingungen, als dieß von Ohm geschehen (Pogg. Ann. 2 495); auch die Erscheinung im Bergkrystall hat er wahrgenommen, eine andere Erklärung dafür gegeben als Ohm, welcher sie aus Circularpolarisation des Quarzes herleiten will. Langberg's Orig abhandlung, worin sich namentlich die experimentellen Nachweise führlicher mitgetheilt finden, als in dem in Pogg. Ann. Ergänzungs enthaltenen Auszuge, findet sich in Nyt Magazin for Naturvidenskab II, 83. — (8) Pogg. Ann. LXXXVIII, 99 u.197; LXXXIX, 234 u.

stallblättchen, sowie der einaxigen Krystallplatten im gerade- Epoptische limig und kreisförmig polarisirten Lichte zwei Abhandlun-Krystalle im gen gewidmet, und bei dieser Gelegenheit eine kurze mathematische Charakteristik der möglichen Arten der Lichtpolarisation gegeben. Airy (1) hat bereits 1831 einen Ausdruck gegeben, welcher die Farbenerscheinungen senkrecht zur Axe geschnittener Krystallplatten im polarisirten Lichte umfasst. Von Müller (2) ist die Entwickelung für die isochromatischen Curven solcher Krystallplatten gegeben worden, welche parallel der Axe und unter 45° gegen dieselbe geneigt geschnitten sind. Langberg (3) und D ove (4) haben die Erscheinungen in den Krystallplatten bei Anwendung circular-polarisirten Lichtes behandelt. Sammtliche Probleme bezüglich der einaxigen Krystalle finden sich — mit Unterscheidung der Fälle, wenn das Licht beiderseits geradelinig, einerseits geradelinig und andrerseits kreisförmig oder elliptisch polarisirt, oder endlich, wenn es beiderseits elliptisch polarisirt ist — systematisch behandelt in Knochenhauer's Undulationstheorie des Lichtes (5) und in Radicke's Handbuch der Optik (6). Das besondere Verdienst der vorliegenden neueren Bearbeitung der nämlichen Probleme durch Wilde ist in der gründlichen historischen Einleitung, sowie in der Beifügung messender Versuche, welche ein Urtheil über die Uebereinstirmung der Beobachtung mit den unter mannichfach vereinfachenden Annahmen gewonnenen Näherungsformeln gestatten, endlich in einigen neueren Schlussfolgerungen zu suchen, welche sich namentlich auf den Gangunterschied der interferirenden Strahlen in den verschiedenen Theilen des Gesichtsfeldes beziehen, in welchem bei parallel der

Ann. XL, 457 u. 482. — (5) S. 176 bis 194. — (6) Bd. I, S. 415

bis 484.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XXIII, 204. — (2) Pogg. Ann. XXXIII, 282 u. V, 95. — (8) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 529; vgl. die Prioritätsreclamation gegen Wilde, Pogg. Ann. XCI, 496. — (4) Pogg.

Ryspanische Axe geschnittenen Krystallen die hyperbolischen Curve Reputalla im und bei unter 45° gegen die Axe geschnittenen Krystall die parallelen, gegen ihre Enden hin gekrümmten Streit erscheinen. Je nachdem in dem letzteren Falle die Krü mungen ihre convexe Seite nach Unten oder nach Oh kehren, ändert sich das Gesetz dieser Gangunterschie Uebrigens ist es für den Leser von Werth, in der Wild schen Arbeit sämmtliche auf die einaxigen Krystalle l züglichen Interferenzphänomene aus einem Gusse und a dem kürzesten Wege behandelt zu sehen. In so fern wi zu wünschen, dass der Verfasser auch die Erscheinung im Quarze und die Interferenzerscheinungen, welche zw axige Krystalle im polarisirten Lichte darbieten, in äh licher Weise behandelte.

Photographi sche Darstellung von Interferens stallplatten.

Indem Crookes (1) sich bemühte, die Interferen curven des Salpeters und Kalkspaths photographisch de erscheinun-gen in Kry. zustellen, erhielt er, nach manchen misslungenen Prob und Abänderungen des Verfahrens, die Ringsysteme beid Krystalle auf Collodiumschichten, welche auf gewöhnlic Art jodirt waren. Die Curven hatten zwar die nämlic Gestalt, waren aber in größerer Zahl vorhanden, als dem Auge im Tageslicht sich darbieten. Nachdem Cro kes das Collodium mit Brom anstatt mit Jod hatte prär riren lassen, erhielt er die Ringsysteme auf die sichtba Anzahl reducirt, allein in eigenthümlicher Abänderung d Form. Bei dem Salpeter war jeder Quadrant der inne Ringe wie in zwei Hälften gebrochen und die Hälften sch nen gegen die benachbarten Ringe abwechselnd gehob und vertieft. Bei dem Kalkspath entstanden etwa ne Ringe, von welchen der vierte und fünfte mit gänzlich Vernichtung ihres Zwischenraumes zu einem einzigen br ten Ringe vereinigt erschienen. Die Resultate blieben di selben, es mochte eine anderthalb Zoll dicke Schichte be

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 73, and dem Journ. of the Photogr. Soc. 186 New Ass. XC, 483.

nahe gesättigter schwefelsaurer Chininlösung zur Absorption Photographische Darstelder unsichtbaren photographischen Strahlen eingeschaltet lung von werden oder nicht. Crookes spricht desshalb die Ver- erscheinunmenthung aus, dass die abnormen Erscheinungen durch unstallplatten. sichtbare, aber chemisch wirkende Strahlen erzeugt würden. welche mit dem sichtbaren Theil des Spectrums gleiche Brechbarkeit besäßen. — Stokes (1) hat aber durch eine tiefer eingehende Betrachtung gezeigt, dass zur Erklärung der beschriebenen Erscheinung die Wirksamkeit der bekannten sichtbaren Strahlen des Spectrums ausreiche, wenn nur die Verschiedenartigkeit der Einwirkung auf chemisch empfindliche Substanzen und auf das Auge gehörig windige. Das Auge unterscheide in einigem Abstand vom Centrum der Ringsysteme nur noch Farben-, aber keine Lensitätsunterschiede mehr, die auf der Collodiumschichte sebildeten Ringe aber seien das Resultat der Abwechslungen in der gesammten photographischen Intensität der Strahlen. Wenn i der Einfallwinkel, so variirt die Verzögerung der beiden interferirenden Strahlenbüschel beinahe wie  $\sin^2 i = r$ , and die Intensität ist durch  $J = \sin^2(mr^2)$ Segeben, worin m eine von der Brechbarkeit der Strahlen abhingige Constante ist. Diese Formel giebt die Ringe in homogenem Licht, und in solchem unterscheiden sich die Photographirten Curvensysteme nicht von den gesehenen. Nimmt man aber an, die photographische Kraft der Strahlemmasse zwischen m und m + dm sei proportional sin m.dm und man habe solcher Strahlen nur innerhalb der Grenzen  $m = 2\pi$  und  $m = 3\pi$  (da m sehr nahe der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, so entsprechen die Grenzen des enommenen Bereichs sehr nahe den festen Linien D und H des Spectrums), so ist

$$\int_{2\pi}^{9\pi} dm \cdot \sin m \cdot \sin^2(m r^2) = 1 + \frac{\cos \frac{1}{2} \pi x \cdot \cos \frac{1}{2} \pi x}{x^2 - 1},$$

(1) Phil. Mag. [4] VI, 107; Pogg. Ann. XC, 488.

Photographi wo in dem letzten Ausdruck x für 2 r<sup>2</sup> geschrieben ist. lung von Bezüglich der Discussion dieser Formel sagt Stokes, daß erscheinun-gen in Kry. der letzte Factor im Zähler des Bruches derjenige ist, welcher Fluctuationen in den Ringen entspricht. Sobald x durch eine ungerade Zahl größer wie 1 geht, wechselt aber auch der erste Factor sein Zeichen und es findet hier eine Verschiebung von einer halben Ordnung statt. dem Werth 1 tritt diess darum noch nicht ein, weil gleichzeitig auch der Nenner sein Zeichen wechselt. Wird x aber einigermaßen bedeutend, so werden die Fluctuationen der Intensität unmerklich, weil der Nenner x3-1 groß wird.

> Beim Uebergang von einem Ringe zum folgenden wächst ξπx um 2π oder x um 0,8. Stokes hat nach obiger Intensitätsformel eine Tabelle für die ersten sieben Ringe berechnet, dabei in dem Werthe von x von 0,05 su 0,05 vorschreitend. Diese Tabelle zeigt auf das Anschaulichste, wie vom 4ten zum 5ten Ringe die Intensitätsordnung sich umkehrt; und man kann die glückliche Lösung des durch Crookes' Beobachtungen aufgeworfenen Problems hierin nicht verkennen. - Auch die im Salpeter beobachtete Erscheinung erklärt Stokes vollkommen durch die Erwägung, dass bei diesem Krystall die Pole der Lemniscaten der verschiedenen Elementarsysteme nicht coincidiren. weil der Winkel der optischen Axen wächst vom Rothen zum Blauen. Die Verschiebung der inneren gegen die äußeren Ringe rührt her von dem Umstand, daß die kleineren Ringe der brechbareren Strahlen gleichsam überholt werden von den größeren der weniger brechbaren. Die Veränderung aber in der Lage der Pole strebe jene Wirkung außerhalb der optischen Axen zu verzögern, inner-halb der Axen aber zu beschleunigen. Dass man mit Jodsilber nicht die nämlichen Abweichungen erhalte, rühre daher, dass bei diesem die Hauptwirkung von den photographischen Strahlen zwischen G und H ausgegangen, man also gleichsam mit homogenem Lichte gearbeitet habe.

J. Grailich (1) hat die folgenden optisch zweiaxigen Bestimmung des Winkels Körper namhaft gemacht, bei welchen sich eine auffallende der optischen Abweichung in den Messungsresultaten der optischen Axen.

wärskel bei verschiedenen Beobachtern herausgestellt hat.

							• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			
Schwefels. N	•	3•	0'	Brewster						
•					42°	4'	Brewster			
Weighleierz				•	5°	15'	Brewster			
					7°	37'	Haidinger			
		•		•	17°	30'	Beudant			
Am Bydrit					28°	7'	Brewster			
•					40°	37'	Miller			
					44°	41'	Biot			
Topu.				•	49° bis	50°	Brewster und Biot			
_					65° (schott.		Brewster			
					56°	37'	Beudant			
Glimmer		•			0° bis	76°	Biot			
					0° bia	77°	Sénarmont.			

Bei dem schwefels. Nickeloxydul, dem Topas und Glimmer, bemerkt Grailich, könne man die Ursache jener beträchtlichen Abweichungen in der wechselnden Zusammensetzung der Substanzen suchen. Das schwefels. Nickeloxydul sei dimorph und zudem selten kobaltfrei zu erhalten. Die constante Zusammensetzung aber des Anhydrits und des Weissbleierzes schließe für diese Körper eine ahmliche Erklärung aus; darum halte er eine Revision der Bestimmungen der Axenwinkel für nöthig. Grailich selbst hat diese für das Weissbleierz nach einer ihm eigenthümlichen Methode vorgenommen. Wie man die Polhöhe aus den Culminationen von Circumpolarsternen bestimmt, so hat der genannte Forscher die Lage der Axenpunkte aus dem Lauf der isochromatischen, jene Axenpunkte umgebenden Curven herzuleiten gesucht. Da die Gleichung der Lemniscate, mit welchen man jene Linien ohne merklichen Fehler identificiren kann, zwei quadratische Constanten enthält, das Product der Leitstrahlen und das Quadrat des Abstandes der Polpunkte, so reicht die Festlegung von vier Punkten zur Ausmittelung dieser Constanten aus: und Grailich wählte hierzu, indem er sich

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 984.

Bestimmung auf die beide Polpunkte ganz umschliesenden swinkels der Winkels dritten, vierten und fünften Ringe beschränkte, die stände der beiden dem Mittelpunkt des Curvensystem nächst liegenden Scheitel, sowie die größte derje Sehnen, welche zu der durch die Pole gehenden Axe recht stehen. Nennt man den ersteren Abstand 2M gedachte Sehne B, so ist der Abstand der Axenpt durch die Gleichung 2a = B + V B<sup>2</sup> + 4M<sup>2</sup> ausgedz Die Messung an den genannten vier Ringen gab eine gute Uebereinstimmung der daraus abgeleiteten W von 2a, wozu noch die Controle hinzukommt, dass

von 2a, wozu noch die Controle hinzukommt, dasse Werthe von B, wie sich leicht aus den Eigenschafter Lemniscaten folgern läst, von dem ersten zu den so den Ringen wie die Reihe der natürlichen Zahlen was müssen. Von den folgenden Werthen sind die nicht autuirten aus den Messungen an den Außenrändern, die centuirten aus den Messungen an den Innenrändern aleitet. Die Messungen wurden mit einem Soleila Instrument mit zwei zu einander senkrechten Theilkrund bei Tageslicht angestellt. Eine monochromat Lampe gab zwar schärfere Curven, aber ihre Strahlen

 $a_2 = 8^{\circ}28', 5;$   $a_3 = 8^{\circ}29', 8;$   $a_4 = 8^{\circ}31', 8;$   $a_5 = 8^{\circ}30'$  $a_3' = 8^{\circ}27', 2;$   $a_3' = 8^{\circ}27', 6;$   $a_4' = 8^{\circ}33', 6;$ 

ten durch Temperaturerhöhung verändernd auf die A

winkel. Es ergab sich:

das Mittel aus den drei am Besten übereinstimme Messungen an den inneren Ringrändern ist 8°28′,2, diess verdoppelt, giebt 16°56′,4, und wenn dieser sc bare Winkel endlich noch mittelst des Brechungsver nisses auf den wahren Axenwinkel reducirt wird, A=8′. Davon weicht das Haidinger'sche Resultat nicht viel ab. Der Beudant'sche Werth ist offenbar ein reducirter; wird er reducirt, so giebt er 8°22′,4, was auf 16′ mit Grailich's Resultat übereinstimmt. Deine ähnliche Annahme lassen sich die für den Anhgegebenen Werthe in bessere Uebereinstimmung bring

Um die aus den Brechungscoëfficienten berechneten winkel der Axenwinkel des Arragonits und Schwerspaths mit beobach. Axen swelteten Werthen vergleichen zu können, hat Heusser (1) Krystalle. eine directe Messung der scheinbaren Axenwinkel der genanmen Krystalle mit Hülfe eines von Poggendorff angegebenen und von Oertling ausgeführten Goniometers susgeführt. Für die rothe Farbe wandte er ein homogenes. an einem reinen Spectrum geprüftes Glas an; für die gelben Strahlen eine mit Kochsalz getränkte Spiritusflamme; für green eine Kupferchloridlösung solcher Concentration, dass 4 des Raumes DE und 1/2 des Raumes EP allein durchgelassen wurde; für blau eine Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak von solcher Concentration, dass nur noch 3/4 P G und alle brechbareren Strahlen durchgingen, P selbst also nicht mehr zu sehen war. - Das Fadenkreuz wurde die Mitte der schwarzen Hyperbeln eingestellt, welche sichtbar waren, als die Hauptschnitte des Nikols 90º miteanander und 450 mit der Ebene der optischen Axen bildeten. Es folgen erst die unmittelbaren Resultate der Mesbei 22º bis 25º Temp., sodann die Brechungscoëfficienfür die Linien C, D, E, G, die mit denselben aus den cheinbaren Axenwinkeln berechneten wahren Winkel der Deischen Axen, endlich die nämlichen Winkel aus den characteristischen Brechungscoëfficienten hergeleitet.

Schwerspath Roth Gelb Grün Blau Roth Gelb Grün Blau 10-W 80%0 31°80' 620341 63°12′ 64°10′ 65°54' 7779 1,68157 1,68634 1,69053 1,63476 1,63745 1,64093 1,64960 (2) 18\*12 18\*18\* 18\*24' 870 2' 37°19' 37°46' 18°17' | 36°43' 18° 2' 36°48' 37°19'

Was noch an Uebereinstimmung zwischen Rechnung Beobachtung mangelt, erklärt Heusser theilweise dass die angewandten Farben nicht genau mit den betreffenden Linien zusammenfallen, zum größeren Theile Der daraus, dass der Einflus eines Fehlers in den Brechungscoëfficienten auf den Winkel der wahren Axen um

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 532. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 157.

Krystalle.

Winkel der 80 bedeutender sein muss, je weniger jene Coëfficier optischen unter sich verschieden sind, weil nur Differenzen dersel in der betreffenden Formel zur Anwendung komm Dieser letztere Umstand war früher von Zamminer (1) Bezugnahme auf eine Arbeit Wilde's hervorgeho worden, da letaterer diesen störenden Einfluss bet ei Vergleichung der berechneten und beobachteten Axenwir im Arragonit und Topase übersehen zu haben schien. Unrecht war Wilde von Zamminer der Anwendung ei mit der Beobachtung nicht vergleichbaren Formel gezie worden, was von Ersterem in einer eigenen Notiz (2) merkt und von Letzterem (3) anerkannt worden ist.

Parbenerscheinungen in doppelbrechenden Prismen.

Salm-Horstmar (4) theilt Beobachtungen von I benerscheinungen an Prismen aus Doppelspath, Bergkrystall, Arragonit und Seignettesalz mit, zum T. frühere ähnliche Beobachtungen (5) berichtigend.

an gekthiten Gläsern im surückgeworfener Tageslicht,

Seyffer (6) theilt mit, dass er die Farbenerschein gen an gekühlten Gläsern im reflectirten Himmelsli namentlich deutlich bei heiterem Wetter, wahrgenomu und beschreibt einen von ihm construirten Apparat. dessen Hülfe er die gedachten Farbenerscheinungen begt beobachten konnte.

recheinun-en an ange fressenen Krystall-

Eine bereits im Jahre 1837 publicirte (7) Arbeit Bre ster's (8) behandelt die Figuren, welche man im reflectin Lichte auf Krystalloberflächen wahrnimmt, wenn diese it spiegelnden Glätte durch natürliche in der Erde auf Mineralien stattgefundene Einwirkungen, oder durch liche Einwirkung mittelst saurer oder anderer Lösungsmit oder endlich durch mechanisches Abreiben (auf Sandst beraubt wurden. Die regelmässigen Figuren, welche \_ T

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 158. — (2) Pogg. Ann. XC, 183; Ann. Pharm. LXXXVIII, 124. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 90. — (4) P. Ann. LXXXVIII, 591. — (5) Jahresber. f. 1852, 159. — (6) Pogg. I XC, 570. — (7) Transact. of the Royal Society of Edinburgh, XIV, 1 (8) Phil. Mag. [4] V, 16.

genamente Forscher an Krystallen der verschiedenen Systeme Erscheinunbeobachtete und welche mit der Krystallgestalt in Bezie- freese hung zu stehen scheinen, sind durch treffliche Abbildungen minnlicht. Da sich die Eigenschaft einer Krystallfläche. solche Figuren zu zeigen, durch Abdruck auf Wachs oder Hausenblase übertragen lässt, so scheint als ob es Bengungsfiguren an rauher Oberfläche seien, und der Zusammenhang mit der Krystallgestalt nur in der Art beruhe,

wie und nach welchen Richtungen die Krystallflächen von äußerlich einwirkenden Kräften vorzugsweise angegriffen

werden (vgl. Jahresber. f. 1852, 5).

Brewster (1) hat gefunden, dass bei einer Menge von Erscheinungen von Erscheinung von Substansen, wenn man sie als feines Pulver durch Druck gestrichenen Krystall. und Streichen, die weicheren auf spiegelndes, die härteren auf mattgeschliffenes Glas, aufträgt, eine Art krystallinischer Anordnung erhalten wird, so dass die Phänomene der orientirten Farbe und Polarisation an diesen aufgestrichenen, aus feinem Pulver bestehenden Schichten so regelmässig zu beobachten sind, als an continuirlichen Krystalloberflächen. Der genannte Forscher zählt die Substanzen auf, an welchen er jene Eigenschaft in höherem oder geringerem Grade wahrgenommen hat.

Hinsichtlich Pasteur's Untersuchungen über kunstliche Darstellung der Traubensäure und der Ent- Bubstanzen. sekung einer optisch unwirksamen Weinsäure, ferner hinsichtlich Chautard's Angaben über linksdrehende Cam-Phonaure vergl. den Bericht über organische Chemie.

Bouchardat und Boudet (2) theilen Messungen des optischen Drehungsvermögens einiger organischer Basen mit, wobei sie die Erfahrung Pasteur's (vergl. diesen Beriche über organische Basen), dass die unter dem Na-<sup>me</sup>n Chinidin vorkommende Substanz keineswegs von durch-

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 260; Arch. ph. nat. XXIV, 379; Instit. 1854, ~ (2) J. sharm. [8] XXIII, 288; J. pr. Chem. LX, 118; im Ausz. Ch. Pharm. LXXXVIII, 213.

vermögen Substanzen.

gehends gleicher Beschaffenheit ist, bestätigt fanden. der folgenden Tabelle bedeutet e den Gewichtsantheil d optisch wirksamen Substanz, e den Gewichtsantheil d Lösungsmittels, d die Dichte der Lösung, t die Temperati auf welche sich diese Dichte bezieht, (a) endlich damene fische Rotationsvermögen für eine Säule von 100 Millimite Länge und für die Uebergangsfarbe:

Substanz	Lösungsmittel		е	. 8	t	(a)
Chinidin	Alkohol	0,031857	0,968648	0,8567	<u> </u>	109°,5 lin
Chinidin in Al-					ŀ	
kohol mit Salz-			ł		ł	l
säure	. kohol	0,031357	0,968643	0,8567	13°	1400,7 "
Chinidin (nach		l	ł			. 😘
Pasteur *) .	Abs. Alkohol	0,012708	0,987297	0,7839	180	110.9
Schwefels. Chini-	Gesäuertes	ĺ	i .			760
din	Wasser	0,03960	<b>0,9</b> 60 <b>4</b> 0	1,01785	130	136 🗱 u
Schwefels. Chini-	Gesäuertes	Y			Ι.	
din	Wasser	0,05	0,95	1,0277	_	90°,9 .
Codeïn	Alkohol	0,06849	0,936 <b>51</b>	0,8462	-	118.2
Narcein	Alkohol	0,01572	0,98 <b>428</b>	0,85426	~_	60,7
Picrotoxin	Alkohol	0,03125	0,96875	0,8787	<b> </b>	28,1 .
") Pasteur's eig	rene Angaben ( <b>vgl</b> .	den Berich	t tiber orga	nische Ba	2008)	stimmen bi
mit nicht überein.	· · · · ·		_		-	_

Bosichungen zwischen dem chemischen lographi-schen Ver-

Die bereits im vorjährigen Brieffe (1) auszu optischen, mitgetheilte Arbeit Pasteur's über den Zusammenha und krystal zwischen Krystallform, chemischer Zusammensetzung un optischem Drehungsvermögen liegt nun ausführlicher (2) vo Hinsichtlich der daraus nachzutragenden Angaben ver diesen Bericht bei Aepfelsäure, Weinsäure und organisc Basen.

Absorption des polarisir ten Lichtes in doppel-brechenden Krystallen.

Dove (3), dessen erfolgreiche Bemühungen um Ar findung von Methoden, nach welchen die optische Nat von dopperbrechenden Substanzen leicht und sicher en schieden werden kann, hinreichend bekannt sind, hat d Absorption des polarisirten Lichtes in jenen Substanzen : gleichem Zwecke nutzbar zu machen gewusst. Er hat na

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 175. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI 437; Bericht von Senarmont Compt. rend. XXXVI, 757; Instit. 18: 157. — (3) Berl. Acad. Ber. 1853, 228; Pogg. Ann. LXXXIX, 82 Instit. 1853, 312.

der neuen Methode namentlich einige Glimmerarten auf Absorption ihre ein- oder zweiaxige Natur geprüft. Die einfache Un- ten Lichten in doppeltersuchung der isochromatischen Curven und ob das schwarze krystallen. Kreuz sich beim Drehen in hyperbolische Aeste auflöst, gentigt nicht, wie die Erscheinungen am Beryll beweisen, zur sicheren Unterscheidung einaxiger Krystalle von zwei-Auch die bei dünnen Blättchen vorzuziehende Methode, zu untersuchen, ob die Ringfigur des Kalkspaths im Polarisationsapparat beim Drehen des Blättchens die durch elliptische Polarisation bedingten Aenderungen erleidet oder nicht, ist mit der Unsicherheit behaftet, dass man nicht immer der senkrechten Lage des zu untersuchenden Blättchens gegen den einfallenden Strahl völlig gewiss sein kann.

Da senkrecht zur Axe geschnittene einaxige Krystalle geradelinig polarisirtes Licht in allen Azimuten gleichmäßig absorbiren, bei senkrecht zur Mittellinie geschnittenen Platten zweiaxiger Krystalle diese Absorption je nach dem Azimut verschieden ist, und in der Ebene der Axen und senkrecht darauf die Unterschiede am Größten werden, so wirken, insoweit diese Unterschiede vorhanden sind, zweiaxige Krystallplatten im Polarisationsapparat als analysirende Vorrichtung, sie zeigen die Polarisationsfigur einer gektihlten Glasplatte z. B. mit dunkelem oder hellem Kreuz und in verschiedener Färbung, je nach dem Azimut, welches die Ebene der Axen gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles einnimmt. Einaxige Krystalle, senkrecht zur Angeschnitten, lassen die chromatische Polarisation der gekühlten Glasplatte überhaupt nicht sichtbar werden. Diese neue Prüfungsart ist unabhängig von der Größe des Axanwinkels, unabhängig von der Beurtheilung eines Farbenunterschiedes, und auf die kleinsten Blättchen anwendbar, da diese unmittelbar vor das Auge gehalten werden.

Um die Stärke der Absorption des polarisirten Lichtes in einer Krystallplatte zu messen, hat Dove einen Glas-

Absorption satz als zweiten Analysator in der Art angewendet, daß ten Lichtes er durch die gehörige Neigung die durch die Krystallistatte hervorgerufene Polarisationsfigur wieder zum Verschwinder brachte, oder, was dasselbe sagen will, dass er den N gungswinkel des Glassatzes bestimmte, bei welchem Polarisationsfigur mit dunkelem Kreuz in diejenige mit hel lem Kreuz eben überging. Beobachtung und Theorie haben übereinstimmend Aufschlus über die Stärke der Polarisation gegeben, welche durch einen Glassatz von bekannter Substanz und Plattenzahl unter verschiedenen Neigungswinkeln erhalten wird. Es kann daher aus der zur Neutralisation der Farbenfigur erforderlichen Polarisationsmenge auf die in der Krystallplatte durch Absorption hervorgerufene zurückgeschlossen werden. Dove fand mittelst dieser Methode, dass oft Glimmer mit kleinen Axenvinkeln bei gleicher Dicke der Platte stärker polarisaten, als eben gefärhte Glimmer mit großem Axenwinkel.

> Um die mit zunehmender Dicke wachsende Absorption zu untersuchen, kann man bei harten Krystallen gleiche Prismen schleifen, welche keilförmig zu combinirten Platten zusammengelegt werden, oder bei leicht spaltbaren Krystallen die verschiedenen Plattendicken mit dem Sphärometer messen.

> Dove liefert einen experimentellen Beitrag Beweise, dass die Eigenschaft, polarisirtes Licht mach schiedenen Richtungen ungleich zu absorbiren, mit Polychroïsmus der Mineralien in innigem Zusan steht, indem er Beobethtungen an einer Turmalinsäule mittheilt, welche von volkkommener Farblosigkeit am einen Ende in tief violette Färbung am anderen Ende überging. Er bemerkt, dass, wenn man Bergkrystalle stingsich durchfärben könne, wie diess bei dem chalcedonartigen Quarze möglich ist, man wohl zugleich damit einen künstlichen Dichroïsmus erhalten würde.

> Dove macht noch auf die Störungen aufmerksam, welche Zwillingsbildungen bei seiner Methode veranlassen

können, sowie auf Täuschungen, welche dadurch entstehen Absorption können, dass die Farbenerscheinungen, welche aus der Neben- ten Lichten in deppeleinanderlagerung zweier sich beinahe ganz deckenden com- krystallen. plementaren Bilder hervorgehen, verwechselt werden mit den durch Absorption entstehenden. Er giebt auch an, wie man sich gegen solche Täuschungen schützen könne.

Schliefslich macht der genannte Forscher darauf aufmerksam, dass sich bei den Glimmerarten wohl auch eine Absorption der polarisirten Wärmestrahlen werde nachweisen lassen, wie sie beim Turmalin von Forbes und Melloni, beim Rauchtopas von Knoblauch beobachtet worden. Nach Silliman und Blake seien die Glimmer in sehr ungleichem Grade diatherman; wenn die Absorption von der Wellenlänge abhänge, wie Forbes diess bei dem Turmalin gezeigt, so können bei den Glimmern die optisch stark wirksamen vielleicht ganz andere sein, als die thermisch kräftig wirkenden.

W. B. Herapath (1) ist es gelungen, Platten seines S. S. künst-Salzes (2) von gleichmässiger Dicke und vollkommen pola-line; Hera-path's Salz. risirenden Eigenschaften bis zu 0,6 Zoll Länge und 0,4 Zoll Breite darzustellen. Die große Wichtigkeit, welches dieses Präparat Lesatz der Turmaline und Nikol'schen Prismen in optischer Beziehung zu gewinnen verspricht, wird ohne Zweifel Veranlassung sein, dass die sehr speciellen Vorschriften Herapath's für die Darstellung desselben, welche wir hier des Raumes wegen nicht mittheilen können, gehöriger Aufmerksamkeit gewürdigt werden, und von Allen, welche Gelegenheit haben, die Darstellung selbst versucht wird. Herapath vermochte bei Beachtung aller von ihm angeführten Vorsichtsmassregeln ein Dutzend »künstlicher Turmalinea in einer Stunde zu präpariren. Sie absorbiren bei

(1) Phil. Mag. [4] VI, 346; Pharm. J. Trans. XIII, 278; Dingl. pol. J. CXXX, 279; Pogg. Ann. XC, 616; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 207; J. pr. Chem. LXI, 82; Ann. ch. phys. [8] XL, 249; weitere Anweisung eines vervollkommneten Verfahrens giebt Herapath Pharm. J. Trans. XIII, 449; Phil. Mag. [4] VII, 852. — (2) Jahresber. f. 1858, 147. vollständiger Polarisationsfähigkeit weit weniger Licalie natürlichen Turmaline.

Polychroïs-

Haidinger (1) und Stokes (2) haben die optis Eigenschaften von Herapath's Jodchininsalz näher un sucht. Diejenigen Resultate des ersteren Forschers, we unsere früheren Mittheilungen (3) ergänzen, lassen wir folgen.

- 1. Die Körperfärbe: in gewöhnlichem Lichte in dünnen Krystallplatten blassroth, zwischen rosen- und zi roth, in dickeren Krystallen blassolivengrün oder grüg grau, bei zunehmender Dicke etwas gelblich. Im polaten Lichte das Bild, dessen Schwingungen parallel der gehen (die Schwingungen stets rechtwinkelig zur Pesationsebene angenommen), blutroth bis schwarz, letz schon bei einer Dicke von 0,002 Zollen; das Bild, de Schwingungen rechtwinkelig auf der Axe stehen, fa bis blassgrün.
- 2. Die Oberflächenfarbe: das parallel der Axe sch gende Licht bei nahe senkrechter Incidenz grasgrün, bei gr rem Einfallwinkel spangrün, entenblau bis dunkelstahl

Haidinger bemerkt, dass der von ihm aufgestellte der complementären Färbung der durchgehenden und reflectirten Strahlen, welche in gleicher Richtung schwisich in der blutrothen Körperfarbe und der grasgrünen (flächenfarbe des "Herapathits" bestätige. Er macht sidarauf ausmerksam, dass sich in jenem Salze die Fades Hydrochinons und des Jods gemischt vorsinden, folgende Zusammenstellung zeigt:

Körperfarbe senkrecht zur
Axe, schwingend du
Körperfarbe parallel der Axe
schwingend tie:
Oberflächenfarbe parallel der
Axe schwingend ton

Hydrochinon Herapathit dunkelviolblau grünlichweiß

tiefdunkelviolblau dunkelroth

tombakbraun grasgrün

Wien. Acad. Ber. X, 106; Pogg. Ann. LXXXIX, 250;
 Mag. [4] VI, 284; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 20
 Moigno's Cosmos I, 574; vgl. die vorstehende Abhandlung dinger's. — (3) Jahresber. f. 1852, 147.

Haidinger (1) hat das hexagonale schwefels. Eisen- Polychroisoxyd-Kali (2), welchem er nach seinem ersten Darsteller den Namen Maust beilegt, bezüglich seines Polychroïsmus unter-. 50 cht. Von den beiden Bildern, in welche der rechtwinkelig zur Axe durchgehende Strahl von der dichroscopischen Loupe zerlegt wird, ist dasjenige, dessen Schwingungen der Axe gerichtet sind, ölgrün, in dickeren Platten mehr gelb; das, dessen Schwingungen rechtwinkelig auf der A se stehen, hyacinthroth, in dickeren Platten schwarz, so de Is solche Platten (1 Linie dick), zwischen Glasplatten geklebt, an der Stelle von Turmalinen dienen könnten. Bei se br dünnen Platter wird auch das Hyacinthroth heller. geth durch Leberbraun und wahres Oelgrün, welches von der Axenfarbe nicht zu unterscheiden, in noch hellere Töne über. Die Farbenverschiedenheit des ordentlichen und des Serordentlichen Strahles beruht daher nach Haidinger bei diesem Krystall allein darauf, dass ersterer etwa 8 bis mal stärker absorbirt ist, als letzterer. Die Farben folgen sich in beiden Bildern, jedoch bei verschiedenen Dicken, gleicher Weise, nämlich: Weis, Oelgrün, Leberbraun, Sacinthroth, Schwarz. Bei dem Cordierit und dem Diaspor Tirde man den Polychroïsmus nicht auf eine nur dem rade nach verschiedene Absorption zurückführen können; blauen und gelbweißen Töne des ersteren, die schwärzhehblauen, violblauen und spargelgrünen des letzteren Korpers deuten auf die Mitwirkung noch einer anderen Ursache.

Haidinger (3) hat an etwas größeren Krystallen, als Oberfüschen ihm früher zu Gebote standen, die Oberflächen- und Kör-Perfarben des Murexids einer Prüfung unterworfen und ist Resultaten gelangt, welche er generalisiren zu dürfen glaubt. Die Krystalle, von Ragsky dargestellt, waren

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 393; Phil. Mag. [4] VII, 215; Pogg. Ann. \*C, 474. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 400. — (3) Wien. Acad. Ber. KI, 807.

Oberfischen etwa 3 Linien lang, ein Zehntel Linie breit und mit un die Hälfte dünner. Die breite Fläche erscheint dem blefset Auge metallisch pistazien-goldgrün, die schmälere unvoll kommen metallisch-speisgelb; eine schief gegen diese beider Seitenflächen geneigte kleinere Fläche erschien unvollkommer grünlich metallisch. Bei beiden letzteren Flächen stich der dunkelrothe Ton der Körperfarbe vor. Mittelst de dichroscopischen Loupe und durch Beobachtung eines went auch sehr kleinen Querbruchs erhielt Haidinger folgende Resultate:

> Oberflächenfarbe Körperfarke a. Axenfarbe Speisgelb bis Goldgelb Violett Pistaziengoldgrün b. Farbe der Langsdiagonale Dunkelblutroth Gelblichweiss c. Farbe der Querdiagonale Farblos

Diese Farben wurden bei nahe senkrecht einfallenden Lichte beobachtet. Haidinger glaubt danach schließer zu dürfen, 1) dass die im durchfallenden Lichte trichroma tischen Mittel es auch im reflectirten Lichte seien, 2) das die Oberflächenfarbe complementär zur Körperfarbe, wenigstens zu derjenigen sei, welche sehr dünne Platten zeigen - Die Oberflächenfarbe der Querdiagonale erwies sich untei größeren Incidenzwinkeln, am Meisten aber unter dem Po larisationswinkel, bläulich, also auch complementär zur an gegebenen Körperfarbe; unter nahe senkrechter Inciden: aber war der blaue Ton durch reichlich beigemischtes Weiß überschienen.

Optik der Atmosphäre. Farben trü-ber Medien Atmosphäre

Brücke (1) hat die Frage erörtert, warum trübe Me dien im zurückgeworfenen-Lichte blau, im durchgehender orange und roth erscheinen. Er versteht unter trüben insbesopdere Medien solche Gemenge mehrerer Substanzen von verschiedenem Brechungsvermögen, in welchen die einzelner Partikelchen der Gemengtheile zu klein sind, um als solchin die Augen zu fallen, so dass sie ihr Dasein nur durch die Schwächung der Durchsichtigkeit verrathen, welche is Folge der zahlreichen, an den Theilelten erfolgenden Zurück

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 363; Wien. Acad. Ber. IX, 530.

werkingen und Zerstrettungen eintritt. Die oben erwähnten Farben tret ber Medien Farben treten nur dann rein auf, wenn die einzelnen Ge-und der Atmenotheile des trüben Mediums an sich farblos und durchsichtig sind, und diesen Fall betrachtet Brücke zunächst. Er macht zuvörderst darauf aufmerksam, dass, wenn man das autillende gewöhnliche Licht aus zwei gleich hellen, senkrecht gegen einander schwingenden Composanten bestehend annehme, die Fresnel'schen Reflexionsformeln eine etwas stärkere Zurückwerfung der brechbareren Strahlen, also eine etwas größere Durchgangsfähigkeit der Farbenstrahlen von größerer Wellenlänge ergeben. Wenn auch bei einmaliger Reflexion die hieraus hervorgehende Färbung des weike Lichtes unmerklich sei, so könne sich dieselbe doch bei den unzähligen Reflexionen in einem trüben Medium bedeutend erhöhen. Damit stehe in Uebereinstimmung, das die Färbung um so entschiedener hervortrete, je feiner die eine durchsichtige Flüssigkeit trübenden Partikelchen seien. Die Färbung ist z. B. gering bei Trübung durch oxalsaurin Kalk, die Lösung eines Thonerdesalzes dagegen, welche man durch Zusatz von Ammoniak getrübt hat, erscheint im durchfallenden Lichte gelb, in dickeren Schichten orange und roth, während eine dünne Schichte vor einem dunkeln Grunde eine schön lasurblaue Farbe zeigt.

🕆 Bei einem gewissen Grad der Feinheit müssen zudem die Theilchen zu Interferenzfarben Veranlassung geben, welche sich freilich zu Weiss mischen, wenn Theilchen von Verschiedenen Größen mit einander gemengt sind, welche aber auch eine Farbe geben können, wenn vorherrschend -Theilchen von einer bestimmten Größe vorhanden sind. — Brticke geht nun zu der Erörterung einer schon von Ne wton aufgestellten, und neuerdings von Clausius (1) Stührlicher begründeten Ansicht über, das das Blau des Himmels ein Interferenzblau erster Ordnung sei.

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 187; f. 1851, 184; f. 1852, 124.

Farben tra- selbst aufgeworfenen Einwand, dass das reine tiefe Bille des und der Himmels in dem Farbenstreif erster Ordnung nicht angutreffen sei, hebt Brücke durch die Bemerkung, dass die Strahlenbüschel, welche in einem trüben Medium wiederholten Interferenzen ausgesetzt sind, immer reiner den hierbei am Meisten begünstigten Farbenton herhortreten lassen müssen, indem sie sich allmälig des anfangs noch anhaftenden Grau entkleiden. Er bemerkt, dafs ihm einmal, = bei dem weisen Pigmente der Haut des Chamäleons, der Fall vorgekommen, dass die trübenden Partikelchen fein genug gewesen, um nicht Blau, sondern Violett zu geben. Dass bei Anwendung diekerer Schichten die blaue Färbung sich jedesmal ins Weissliche ziehe, erklärt Brücket daraus. das die tiefer eindringenden Strahlen, welche bereits mehreren Interferenzen ausgesetzt waren, nothwendig an blauen Strahlen verarmen, daher das aus bedeutenderer Tiefe zurückgeschickte Licht nicht sowohl blau, als vielmehr gelb und roth sei, also das in den ersten Schichten zurückgeworfene Blau theilweise neutralisiren müsse. Daher komme es, dass der Himmel im Thale weisslich erscheine, während man ihn auf hohen Bergen tief blau erblicke. Die Dicke der Schichte, nicht die besondere Beschaffenheit der Atmosphäre in der Tiefe, sei hiervon die Ursache; denn wenn man horizontal blicke, erscheine eine Bergkette, welche am Horizont einen dunkeln Hintergrund bilde, blau, nicht weisslich.

> Brücke leugnet die von Clausius ausgesprochene Ansicht, dass die Farbe der Morgen- und Abendröthe complementär zur Himmelsbläue sei. Die rothe Farbe entwickele sich aus dem Interferenzbraun erster Ordnung im durchfallenden Lichte ähnlich, wie das Blau des reflectirten Lichtes, durch allmälige Abstreifung der weniger begünstigten Strahlen in wiederholten Interferenzen. Dass so dicke Schichten, welche das durchgehende Licht intensiv roth fürben, darum keineswegs das complementäre Blaugrün im 🔺 reflectirten Lichte zu zeigen brauchen, beweist Brücke in

einer ausführlicheren Betrachtung über Intensität und Sät-Farben tratigung gemischter Farbentöne überhaupt. Wenn man aus Almosphäre Weiss eine homogene Farbe ganz herausnimmt, so zeigs der Rest die Complementärfarbe in gleicher Sättigung. Hat man aber von der ersteren Farbe nur einen Theil herausgenommen, so enthält die Mischung des Restes zwar auch den nämlichen complementären Farbenton, aber mit Weiss comischt und darum blesser, minder gesättigt. Sehr dicke Schichten trüber Medien geben zwar ein intensives Rothgelb oder roth im durchfallenden Lichte, der blaugrüne complementare Ton des zurückgeworfenen Lichtes ist aber derch eine Menge von beigemischtem Weiss gedämpft oder völlig verdeckt. Hiermit stimmen vollkommen die Erscheinungen in der Atmosphäre, die Färbungen nämlich, welche der Himmel, die Wolken, sowie Sonne und Mond unter verschiedenen Umständen annehmen.

Der Beweisführung, welche Clausius (1) gegeben hat, dass die Feuchtigkeit in der Atmosphäre nicht in der Form feiner voller Tröpfchen, sondern nur in der Gestalt von Bläschen mit feinen Häuten enthalten sein könne, setzt Brücke einen interessanten Versuch entgegen. man eine Lösung von einem Gramm des feinsten und möglichst farblosen Mastix in 87 Grm. Weingeist in Wasser tröpfelt, welches durch stetes Umrühren in heftige Bewe-Rung versetzt wird, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche alle beschriebenen Farbenerscheinungen in hoher Vollkommenheit zeigt, die blauen Tinten durch eine Schichte, welche man auf eine schwarze Glastafel giesst, die gelben and rothen durch eine mit der Lösung gefüllte Flasche mit Parallelen Wänden, welche man nach hell beleuchteten reifsen Gegenständen, nach der Sonne oder nach einer mme hält. Durch sehr dicke Schichten sieht man die Sonne und die von ihr erleuchteten Wolken in der schönen Febe der Abendröthe, aber bei allem dem die leuchtenden

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 138 f.

Farben trd Objecte scharf begrenzt; also nichts von den geänderte Dimensionen, unter welchen sie zufolge der Rechnung von Clausius durch eine Schichte feiner Tröpfchen, wie doch hier offenbar vorhanden sind, erscheinen sollten. Die das geschilderte optische Verhalten der Mischung wese lich an die Dimensionen der trübenden Theilchen geland ist, ergiebt sich, wenn man durch Fällung einer concer trirten weingeistigen Lösung desselben Mastix mittalst Wa ser eine Mastixmilch bereitet, welche man dans mit Wasse weiter beliebig verdünnen kann. Diese Medien zeigen wei schwächere Färbungen und lassen leuchtende Gegenständ schon bei verhältnissmässig geringer Dicke nicht mehr dem lich erkennen. Dieselben enthalten aber auch sehr viel Kügelchen, welche unter dem Mikroscop schon bei 200- bi 300maliger Vergrößerung deutlicht hervortreten, währen die Mastixlösung der früher beschriebenen Art unter den selben Umständen nur äußerst wenige solcher Kügelche erkennen lässt.

> Clausius (1) hat die hier erörterten Ansichte Brücke's theilweise kritisch beleuchtet und seine eigene früheren Entwickelungen über die Lichterscheinungen i der Atmosphäre vertheidigt. Was die Herleitung des Him melsblau allein aus der Reflexion auf den Grund der Frei n el'schen Formeln betreffe, so könne man auf den Einflut der wiederholten Zurückwerfungen kein großes Gewich legen, da diese im Allgemeinen zu lichtschwach seier Stehe die Sonne z. B. 40° hoch, so verhalte sich im Zenit die nur einmal reflectirte Lichtmenge zu der Summe alle aus mehreren Reflexionen resultirenden, wie 2,3:0,6. De größte Theil der durch 0,6 ausgedrückten Lichtmenge se zudem nur zweimal zurückgeworfen.

> Dass die Interferenz nicht in vollen Wasserkügelche zu Stande kommen könne, gehe, wie Clausius weiter be merkt, daraus hervor, dass die nach der inneren Reflexion

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 550.



wieder hervortretenden Strahlen sich in einem Kegel aus- Farben tett breiten würden, dessen Seite mit der Axe einen Winkel und der von 12,5 macht. Nur innerhalls dieses Kegels könne dann Internations eintreten, und die gleichmäßige Verbreitung des am Himmel widerspreche dieser Folgerung. Eben so wenig seien die prismatischen Eistheilchen der höheren Wolken geeignet, die beobachteten Erscheinungen hervormbringen. Clausius hält es nicht für unmöglich, dass in der Mattilösung, mit welcher Brücke die Lichterscheinungen der Atmosphäre so schön nachzuahmen wußte, der Mastix bei seiner feinsten Vertheilung in Form krystallinischer Blättchen enthalten sei. Was aber die Bemerkung Brücke's betrifft, dass die Kleinheit der Theilchen, abgesehen von ihrer Gestalt, sine Verminderung der Zerstreuung hervorbringen könne, welche durch ihre grössere Zahl nicht ausgeglichen werde, so erwidert Clausius, dass wenn die gewöhnlichen Brechungs- und Reflexionsgesetse auf jene Theilchen nicht mehr anwendbar sein sollten, was er allerdings vorausgesetzt, dass dann dasselbe von der Interferenz gelte. Allein sowohl der Umstand, das das bei klarem Wetter vom Himmel reflectirte Licht polazisirt sei, sowie die aus den um Sonne und Mond beobachteten Höfen abzuleitende Größe der Wasserkügelchen, welche zwischen 0,011 und 0,054 Millimeter falle, also die Länge einer Lichtwelle 17 bis 84 mal übertreffe, scheine ihm gegen die Affinahmetzu sprechen, dass die in der Atmosphäre suspendirten Wasserkörperchen sich den gewöhnlichen optischen Gesetzen entziehen sollten.

Reuben Phillips (1) glaubt die Existenz von Wasserbläschen in der Atmosphäre darum bezweifeln zu müssen, weil Henry (2) beobachtet habe, das Seisenblasen die eingeschlossene Luft comprimiren, und zwar mit einer Kraft, welche dem Durchmesser der Blase umgekehrt proportional ist. Danach müßeten die äußerst kleinen Dunst-

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 28. — (2) Phil. Mag. [3] XXVI, 541.

Farben tritt- bläschen die eingeschlossene Lunt wentestens mit 2 bi Atmosphären Druck comprimiren, die Luft müsse u diesem Druck von den Wänden des Bläschens auf und an der äußern Oberfläche wieder abgegetten so dass in kürzester Zeit aus dem Bläschen ein Tröpfo werden müsse. - Als zweiten Grund seines Zweifels ft Reuben Phillips an, dass Waller (1) mit dem Mil scop keine Spur einer Bläschenform habe entdecken köm - Clausius (2) erwidert auf die erstern Bemeike dass die Grundlage der Rechnung welche in den Du bläschen einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären erge nicht ersichtlich sei, dass man sich übrigens diese Bläsc wohl als schnell vergänglich denken dürfe, da in der At sphäre zu jeder Zeit genügende Ursachen zur Neubild derselben vorhanden seien. Bezüglich der zweiten Ben kung erinnert Clausius daran, dass Waller selbs Unterscheidung mikroscopischer Tropfen- und Bläsch formen für äußerst schwierig erklärt habe, daß aben wisse von dem genannten Beobachter angeführte Wahrn mungen eher Veranlassung geben könaten, die letztere, die erstere Form anzunehmen.

> Weiter bemerkt Clausius, es spreche gegen die nahme der Tropfenform der Umstand, dass man in Wolken niemals einen Regenbogen wahrtenommen. weissliche matte Bogen aber, welchen man in schwer nahe an der Erdoberfläche schwebenden Wolken beoba tete, sei von Bravais (3) genügend aus der Annal erklärt, dass in diesen Nebeln die Bläschen schon e solche Wanddicke haben, dass ein Theil derjenigen Str len, welche den innern hellen Raum des gewöhnlic Regenbogens bilden, frei hindurchgehen könne, währ die Strahlen, welche die Farbenringe bilden würden, n

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [3] XXVIII, 99 u. XXIX, 103. - (2) Pog. 1 LXXXVIII, 548. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 348; Pogg. Ann. gänzungeb. II, 562.

von der innern Grenzfläche des Wasserhäutchens aufgefan- Parben trü-Die Abwesenheit des Regenbogens: in den Atmosphäre gen werden. Wolken der zu geringen Reflexionsfähigkeit der kleinen Tröpfchen zuzuschreiben, gehe nicht an, da bekanntlich sine direct von der Sonne beschienene Wolke sehr hell encheine. – Eine letzten Grund für die Bläschenform halt Clausius aus der Fraunhofer'schen Theorie der Martigen Lichtringe, welche man bei niedrigem Sonnenstanderdie Somne im Rücken und einen dichten Nebel vor zuweilen, den Schatten des Kopfes umgebend, wahr-Fraunhofer (1) gehe bei seiner übrigens ganz befriedigenden Erklärung von dem Satze aus, dass eine Wolke oder ein Nebel in der den ankommenden Strahlen det entgegengesetzten Richtung viel mehr Licht reflectire, als nach andern Richtungen. Diesen Satz, welchen Franhofer ohne Beweis liefs, kann man, wie Clausius mher enwickelt und mit Zahlen belegt, nur bei Annahme der Bläschenform begründen.

Wenn ein Lichtstrahl ein Mittel durchdringt, welches Brochung des parallelen Schichten von abnehmender Dichte und Brechkraft besteht, so beschreibt er eine krumme Linie, Tangenten immer weniger gegen die Grenze der chten geneigt sind, bis er endlich dieser selbst parallel wird. Die Erfahrung lehrt, dass er dann umkehrt, um einen zweiten Curvenast zu beschreiben, welcher mit dem ersteren vollkommen symmetrisch ist. Man hat, um diese sache zu erklären, eine totale Reflexion angenommen, und Poisson hat gezeigt, dass unter der Annahme zweier getrennter Schichten von ungleicher Brechkraft die Emis-Sionstheorie von jenem Vorgange Rechenschaft zu geben Vermöge. Bravais (2) hat sich die Aufgabe gestellt, die wichen Erscheinungen nach der Wellentheorie des Lichabzuleiten. Da die Geschwindigkeit der Welle dem

<sup>(1)</sup> Schemacher's astronomische Abhandl. Heft III, 62. - (2) Instit.

Brechung des Brechungscoëfficient umgekehrt proportional ist, so gel Lichtes in der Theil der Welle, welcher nach der Seite des dünneres schwächer brechenden Mittels hin liegt, rascher voran, un hieraus folgt eine stetige Aenderung der Fortpflanzung richtung. Wenn man die Verticale als Axe der z, di Verticalebene, welche den Krümmung halbmesser e de Bahn enthält, als Ebene der xz annimmt und den Brechungscoëfficienten mit n bezeichnet, so findet Bravel die beiden folgenden Gleichungen:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dz} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} (1); \quad \frac{dz}{dx} \cdot d \quad \frac{dz}{dx} = \frac{dn}{n} \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 (1)$$

deren zweite die Differenzialgleichung der Curve ist. Bravais zeigt, wie aus ihr n sin a = C, oder das Snelling sche Brechungsgesetz, als besonderes Integral hervorgehr ferner, wie man die Gleichung (1) zur graphischen Dastellung der Bahn benutzen könne. Er beniem, das Grunert, welcher die Gleichung (1) auf einem ander Wege abgeleitet, daraus den Satz gefolgert habe, dass fi jede Bahn, welche durch einen Punkt gehe, dessen Ord nate z sei, der Krümmungsmittelpunkt in geiner Horizonta ebene liege, deren Höhe über der Ebene der xy gehe z+n.  $\frac{dn}{dz}$  sei.

An einer andern Stelle giebt Bravars (1) eine Beschreibung der Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Atten von Luftspiegelungen. Die häufiger beobachtete Aist die untere, welche da zu Stande kommt, wo dünnt atmosphärische Schichten in der Nähe der Erdoberfläck unterhalb dichteren sich befinden; man beobachtet sie üb Wasserflächen, namentlich im Sommer und Herbst frü Morgens und über trockenen Sandebenen. Offenbar nimedie Dichte der Luft unter solchen Umständen von der Er

<sup>(1)</sup> Arch. ph. nat. XXIII, 279, aus dem Annuaire météarologique - France, 1852.

Optik. 209

Türzt, um so mehr, je näher die Gegenstand einerlei Größe haben.

Als eine zweite Art der Luftspiegelung betrachtet Bravais diejenige, bei welcher nur eine einfache Erhöhung entfernter Objecte beobachtet wird, wobei also z. B. die Oberfläche des Meeres concav, vom Beobachter aus sanft ansteigend erscheint. Die in die Höhe gerückten Gegenstände erscheinen zugleich näher.

Die dritte Art nennt Bravais die obere umgekehrte Luftspiegelung und unterscheidet drei Fälle derselben. Entweder sieht man in der Höhe ein umgekehrtes Bild und darunter noch ein aufrechtes des gespiegelten Gegenstander, oder man beobachtet nur das eine oder nur das andere dieser beiden Bilder. Für die Abnahme der Dichte in der Höhe nimmt Bravais in diesem Falle die Formel:

 $-\frac{1}{0,000589} \frac{kz}{V_{h^2+z^2}}$  an. — Außerdem fügt der genannte Pracher noch einige Bemerkungen über die seitlichen und

Pracher noch einige Bemerkungen über die seitlichen und die mehrfachen Luftspiegelungen, sowie endlich eine Anzahl Practischer Regeln für die Beobachtung aller Arten von Luftspiegelungen zu.

1

•

2

#I

Brechung des Lichtes in

Dufour (1) hat zu Orbe im Waadtlande am 3. März 1851 Morgens um 6h 50' die Beobachtung einer eigenthümlichen Luftspiegelung gemacht. Die Sonne ging an jenem Morgen hinter einem Bergkegel der im Osten des Beobachters liegenden Berner Alpen auf, und ehe sie hinter dem Berge hervorgetreten war, beobachtete Dufour ein Bild dieses letzteren zur Seite des Berges selbst, und zwar nicht in symmetrischer, sondern in ähnlicher Position. So muste es sein, da die spiegelnde Grenzfläche der bereits von der Sonne erwärmten und der noch im Schatten des Berges liegenden Luftschicht eine den Bergrücken berührende Cylinderfläche war. Faye hat die Beobachtung dieser Spiegelung durch Dufour als Stütze seiner Ansicht über die ähnliche Entstehung einiger bei totalen Sonnenfinsternissen stets wiederkehrenden Erscheinungen benutzt. Es gehören zu den letzteren der den Mond umgebende Strahlenkranz, die auf seiner Oberfläche schimmernden Lichtpunkte und die am Rande auftretenden rothen Hervorragungen. Durch den Schattenkegel des Mondes ist allerdings die bedingende Ursache von in seiner Atmosphäre auftretenden Spiegelungen gegeben. - Dufour bemerkt noch, dass der undulirende Lichtschein, welcher von Arago am 8. Juli 1842 zu Perpignan im Augenblick des Anfangs und des Endes der totalen Verfinsterung beobachtet worden, bei aufmerksamer Beobachtung von Sonnenaufgängen hinter Bergen wahrgenommen werden würde. Ebenso den schwarzen Punkten analoge Erscheinungen. welche bei dem Wiederauftreten der Sonnensichel hinter dem Mondrande diese durchsetzen, sich verlängern, verdünnen und endlich zerreißen, und welche Arago für eine durch fehlerhafte Beschaffenheit der Fernröhre verursachte Täuschung erklärt hat. Natürlich müsste man den Aufgang der Sonne hinter einem Berge mit einem nicht genau

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 420.

eingestellten Fernrohr beobachten, wenn man die Arago'sche Ansicht prüfen wollte.

R. Wolf (1) hat eine größere Anzahl von Beobach- Alpeithen. tungen über Alpenglühen mitgetheilt, worin insbesondere die Zeitdauer der verschiedenen Phasen des Phänomens and die Zenithdistanzen der Sonne, bei welchen dieselben cintreten, verzeichnet sind.

Beobachtungen von um den Mond gesehenen Höfen Hof um den Mond. sind von Quetelet (2) mitgetheilt worden.

Grey (3) beobachtete auf dem Gipfel des Snowdon, einem Abend des Monat Juni 1853, in den Wolken, Regenbogen kreise. welche er unter sich gelassen, und der Sonne gerade gegen-Tiber, drei prachtvolle vollständige Farbenkreise, von der Earbenfolge der Newton'schen Ringe, das Roth nach Innen. Ein vierter Ring schien unten durch den Schatten cles Bergs unterbrochen. Die Temperatur war noch oberhalb des Gefrierpunktes. — Auch von Boué (4) ist ein unewöhnliches Regenbogenphänomen beschrieben worden.

lenden Regenmasse ein Wasserspiegel befindet und der Wasserstätche Beobachter die Sonne im Rücken hat, so sieht er häufig auf der Wassersläche einen Regenbogen, welcher für den ersten Anblick als das Spiegelbild des in der Regenmasse melbst gesehenen Bogens gelten könnte. Allein da die Tropfen, welche den letzteren bilden, innerhalb der durch einen Tropfen, die Sonne und das Auge des Beobachters zehenden Ebene eben nur nach dem Auge des Beobachters wirksames Licht senden und nicht auch nach der Wasser-

Eläche, so kann ein Spiegelbild der gewöhnlichen Art nicht Stande kommen. J. J. Walker (5) hat die wahre Entstehung des auf der Wasserfläche gesehenen Bogens

Wenn sich zwischen einem Beobachter und einer fal- Rogenbogen

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 832, aus d. Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. im Bern, 1852, 49. — (2) Instit. 1853, 231. — (3) Instit. 1853, 420. — (4) Wien, Acad. Ber. X, 278. — (5) Phil. Mag. [4] V, 439; im Ausz. An. ch. phys. [3] XXXIX, 248.

Regenbogen nachgewiesen und die Formeln für denselben entwickelt. wasserfläche Die wirksamen Strahlen, welche nach der Reflexion an der Wasserfläche ins Auge gelangen, gehen von ganz anderen Tropfen aus, als zur Bildung des direct gesehenen Bogens mitwirken. - Die einfallenden Strahlen, welche den ins Auge reflectirten Strahlen entsprechen, gehen, unterhalb durch die Wasserfläche verlängert, alle durch einen Punkt P, welcher auf den durch das Auge gezogenen Verticalen eben so tief unterhalb des Horizontes liegt, als das Auge ober-Sollen aber diese einfallenden Strahlen wirksames Licht enthalten, so müssen sie sämmtlich einen von der Theorie gegebenen gleichen Winkel mit den durch die Sonne und den Punkt P gezogenen Graden machen. Der Durchschnitt des um diese Axe beschriebenen Kegels mit der Wasserfläche, ein gegen das Auge des Beobachters convexer hyperbolischer Bogen, ist der im Wasser gesehene Regenbogen. Die Tropfen, welche ihn bilden, liegen um die doppelte Höhe des Auges über dem Horizont unterhalb derjenigen Tropfen, welche den direct gesehenen Bogen entstehen lassen.

Uebersählige Regenbogen.

Pratt (1) hat die Theorie der überzähligen Regenbogen entwickelt, welche sich in concentrischen rothen und grünlichen Streifen dicht um die innere Grenze des Haupt-Von dem Roth dieses Bogens aus regenbogens lagern. gerechnet nehmen sie ein Band von 20 bis 40 Breite ein, also von L bis L des Halbmessers. Pratt weist nach, dass diese überzähligen Bogen aus der Interferenz derjenigen Strahlenbüschel hervorgehen, welche diesseits und jenseits der den Hauptregenbogen formirenden Strahlen so auf den Regentropfen fallen, dass sie, obgleich sie innerhalb verschieden lange Wege zurücklegen, doch parallel austreten und daher gemäß ihrem Gangunterschied interferiren. Pratt findet Ausdrücke für die Intensität der überzähligen Bogen, sowie für ihre Winkelabstände von dem Haupt-

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 78.

Letztere sind durch 745°.  $\frac{\lambda \cdot m}{2 r}$  gegeben, worin m Veberskhilgen. die Ordnungsnummer des Bogens,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes, r den Halbmesser des Regentropfens bedeuten. Für rothes Licht, dessen Wellenlänge = 0,0000266 Zoll, und für einen Tropfendurchmesser = 12 Zoll sind die Winkelabstände vom Roth des Hauptbogens 15', 30', 45' u. s. w. Je dicker die Tropfen sind, desto enger rücken die überzähligen Bogen an einander, und man kann sich leicht denken, dass sie in den meisten Fällen zu nahe zusammenfallen, um überhaupt unterschieden zu werden.

Schofka (1) hat Erklärungen für das Blau des Himmels, die Morgen- und Abendröthe, sowie für das Zodiakallicht gegeben, welche sich indessen des Beifalls der Physiker nicht wohl erfreuen dürften.

Poppe (2) hat mehrere Vervollkommnungen an seinem Optische früher beschriebenen Interferenzoscop angebracht, und insbesondere das Princip der stroboscopischen Scheiben mit dem genannten Apparate verbunden. In das Detail der Beschreibung können wir hier nicht eingehen.

Emsmann (3) theilt die Beschreibung und ausführliche Dicatopter. theoretische Discussion von Hagenow's Patent-Dicatopter mit, eines Apparates, welcher zur Abbildung von Naturkörpern mittelst Zeichnung in natürlicher Größe oder in vergrößertem oder verkleinertem Massstabe dient. beigegebene Figur würden die bezüglichen Erörterungen unverständlich sein.

L. Foucault (4) beschreibt einen Apparat, welcher Apparat sur mit besonderer Leichtigkeit beliebige Combinationen der prismatischer Farben. prismatischen Farben herzustellen gestattet. Die von einem linearen Sonnenbilde divergirenden Strahlen werden durch eine Linse parallel gemacht und dann durch ein reines Flintglasprisma in Farben zerlegt. Ein hinter dem Prisma

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 858. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 223. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 242. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 385, aus Moigno's Cosmos f. 1853, II, 232.

Apparat sur aufgestelltes Diaphragma lässt die divergirenden gefärbten Mischung prismatischer Strahlen nur an der Stelle durch, wo sie, sich gegenseitig durchkreuzend, vollkommen Weiss geben. Ein achromatisches Objectiv fängt alle durch das Diaphragma gegangenen Strahlen auf und bildet in seinem Brennraum ein schafbegrenztes Farbenspectrum. Da das Objectivglas von dem weissen Feld des Diaphragma's etwas weiter als seine Brennweite absteht, so kann man im conjugirten Brennpunkte auf einem weissen Schirme das Bild jenes Feldes auffangen. Dieses Bild ist weis, wenn man alle Strahlen weiter gehen iläst, welche das Spectrum formirt haben. Es färbt sich dagegen gleichmässig, wenn man mittelst Diaphragmen nur gewisse Strahlen fortgehen läst und andere auffängt.

Mikroscop.

Riddell (1) hat einige neue Vorrichtungen am Mikroscop angebracht. Um es zur Beobachtung mit zwei Auger brauchbar zu machen, sind über dem Ocular zwei Reflexionsprismen befestigt, welche sich in einer die Ocularstäche halbirenden Kante berühren. Die nach entgegengesetzter Seiten reflectirten Hälften der das Ocular durchdringender Lichtbüschel werden durch zwei andere, im Abstand der Augen angebrachte Reflexionsprismen wieder in die dez === Axe des Mikroscops parallele Richtung gebracht. Riddel II bemerkt, dass das binoculare Sehen mikroscopischer Objects te den großen Vortheil biete, richtigere Vorstellungen der er Dicke und des ganzen Reliefs der gesehenen Gegenstände zu vermitteln. Er beschreibt ferner eine Methode, undurchsichtige Objecte bei Anwendung starker Vergrößerungen 🖘 🤨 zu beleuchten, sowie eine neue Anordnung achromatische: Beleuchtungslinsen.

Pohl (2) hat Beiträge zur Prüfung von Mikroscope segegeben, welche sich zunächst auf die Ausmittelung der Linear - Vergrößerungen beziehen. Jacquin's (3) genaues

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 68 u. 69. — (2) Wien. Acad. Ber. XII X 504. — (8) Baumgartner u. Ettingshausen's Zeitschr. f. Physik III. Mathematik, IV, 1.

per mühsame Methode, bemerkt der Verfasser, wende Mikroscop. an nach Ettingshausen's (1) Vorgang nur zur Ermitlung derjenigen Vergrößerungen an, welche ein bestimms Objectivsystem mit den verschiedenen Ocularen gebe. a sich die Vergrößerungen zweier verschiedener Objecrcombinationen mit demselben Ocular verhalten, wie die soluten Größen der linearen Dimensionen, welche bei nwendung dieser Objective gleich groß erscheinen, so mn man, wenn z. B. die Durchmesser der entsprechenden esichtsfelder aller vorkommenden Combinationen mit den imlichen unter das Objectiv gebrachten Massstabtheilen rglichen wurden, aus Einer nach Jacquin's Methode messenen Reihe die entsprechenden Reihen für die origen Objectiveombinationen mittelst einfacher Proportion iden. Pohl macht darauf aufmerksam, dass es hierzu ir der Messung der Gesichtsfelddurchmesser Eines Ocurs mit den verschiedenen Objectivcombinationen bedürfe. iefs ist zwar richtig, allein man entbehrt hierdurch einer veckmässigen und mit geringer Mühe zu beschaffenden Der Verfasser verbreitet sich außerdem noch Der die Anwendung der Nobert'schen Systeme zur Prüng der Güte der Bilder, und giebt die Vergleichungssultate mehrerer Mikroscope von Plössl, Nachet in aris, und Prokesch in Wien. Pohl stellt die ersteren estiglich der definirenden Kraft, d. h. der Schärfe, womit ie in einer Ebene liegenden Gegenstände gesehen werden, m Höchsten. Doch verschweigt er nicht, dass die verlichenen Instrumente von Plössl und Prokesch das Laximum der Leistung schon bei 200 maliger Vergrößerung rreichen, ein Instrument von Nachet dagegen diess Maxinm erst bei 350 maliger, ein anderes gar erst bei 900maliger lergrößerung giebt.

H. Welcker (2) hat das Zählen mikroscopischer Ele-Mikrometes.

<sup>(1)</sup> Baumgartner u. Ettings hausen's Zeitschr. f. Physik u. Mathematik V, 316. — (2) Dingl. pol. J. CXXX, 267; vgl. auch Archiv f. wissenchaftl. Heilkunde, I, Hft. 2, 164 und Fechner's Centralblatt 1853, 218.

Mikrometer. mente mittelst des Objectivmikrometers, sowie die Messungen mittelst des Ocularmikrometers durch Anbringen mikroscopischer Ziffern sehr übersichtlich gemacht.

Saccharometer.

Riddell (1) hat eine Beschreibung von Soleil's Saccharometer und seiner Anwendung zur Analyse von Zuckersäften gegeben, nebst vorausgehender Einleitung über == == die Natur der geradelinigen und der kreisförmigen Polarisation.

Physiologische Optik. Theorie des Auges.

In einer 14. Abhandlung (2) über die Theorie des 😂 Auges sucht Valée den vollständigen Achromatismus des selben, gegenüber den Ansichten anderer Physiker, insbesondere von Maskelyne, Young, Wollaston, Dulong darzuthun; in einer 15. Abhandlung (3) entwickelt er seine Ansichten darüber, warum Bilder von Gegenständen in verschiedener Entfernung und warum solche bei Formänderungen des Auges ihre Schärfe beibehalten. In einer 16., 17. und 18. Abhandlung (4) bespricht Valée das Funkeln der Sterne und die dabei auftretenden Farben. Wir halten es nicht für nöthig, auf die Ansichten Valée's näher einzugehen (5).

Veränderungen im Auge

Helmholtz (6) hat einige für die Theorie der An-Appassung des Auges sehr wichtige Beobachtungen gemacht. Wenn sich das Auge für die Nähe einrichtet, so verengt sich die Pupille und die Iris rückt vor. Diese Vorrückung fand Helmholtz durch unmittelbare Beobachtung, und indem er die Brechung durch die Hornhaut mit in Anschlag 💳 brachte, etwas kleiner als 1 Millimeter. Da der Pupillarrand bei verengter Pupille auf der Linse aufliegt, so hat man hiermit zugleich das Mass für die Vorrückung des vordersten Punktes der Linse selbst. Die ganze Linse kann sich aber um so viel nicht verschieben, denn das hinterste

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 175. — (2) Compt. rend. XXXVI, 142. — (3) Compt. rend. XXXVI, 480. — (4) Compt. rend. XXXVI, 769 u. 865. - (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 188. - (6) Berl. Acad. Ber. 1858, 137; Instit. 1853, 264.

der drei Bilder, welche man im dunkeln Zimmer von einer Veränderun-Kerzenflamme im Auge sieht, verändert so wenig, wie das Anpassung. erste, Größe und Stellung merklich bei veränderter Adaption des Auges, während das mittlere Bild bei möglichster Verringerung der Sehweite fast halb so klein wird, als beim Sehen in die Ferne. Am Deutlichsten gewahrt man diese Veränderung, wenn man zwei senkrecht über einander gelegene Lichtpunkte spiegeln lässt. Bei einer Vorrückung der ganzen Linse von 1 Millimeter würde der senkrechte Abstand der Lichtpunkte im zweiten Spiegelbilde sich höchstens um 🔥 seiner Größe verringern können. Helmholtz ist daher der Meinung, dass der vordere Krümmungshalbmesser der Linse sich beträchtlich verringere. Aus dem Abstand der Bilder berechnet er ihn, indem er wieder die Brechung durch die Hornhaut mit in Anschlag bringt, zu 10 bis 11 Millimeter beim Schen in die Ferne, während er beim Sehen in die Nähe nur etwa halb so groß Der genannte Forscher glaubt, dass ein Druck gegen den Umfang der Linse eine solche Gestaltänderung bedingen könne; er fand zudem frisch ausgeschnittene Linsen von Thieren vollkommen elastisch.

Die Größe der Brennweite der Hornhaut, welche Helmholtz bei den angegebenen Rechnungen annahm, beruhte auf eigenen Bestimmungen. Er fand sie am lebenden Auge zwischen 30 und 34 Millimeter, indem er die Krümmung der vorderen Fläche am unverletzten Auge, die sehr große Brennweite des Hornhautknorpels unter Wasser an ausgeschnittenen Hornhäuten bestimmte.

L. Fick (1) hat die Ansicht zu begründen gesucht, dass die Ort- und Formveränderungen der Linse, wie sie Helmholtz als hauptsächliches Mittel der Anpassung des Auges in die Nähe beschrieben hat, durch die Uvea vermittelt werden, indem dieselbe wechselnde Blutquanta bald vor, bald hinter die Linse versetze. Wir können hier auf

<sup>(1)</sup> Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, Nr. 5, 449.

Verladerun die zum Theil an Präparaten, zum Theil an lebenden Thiebei der ren angestellte, wesentlich anatomische Untersuchung nicht näher eingehen. Der Bruder des Verfassers, A. Fick, theilt in einem Zusatz mit, dass er, ausgehend von den Listing'schen Daten für ein dem Fernsehen angepastes Auge, und unter Voraussetzung eines Vorrückens der Linse im Betrage von 0,6 Millimeter, nach Gaufs'schen Principien berechnet habe, dass das Auge alsdann für eine Entfernung von 21,8 Centimeter angepasst sei.

Irradiation und ver-wandte Er-

Fliedner (1) hat seine Untersuchungen über die Erscheinungen, welche auf einer unvollkommenen Adaption des Auges beruhen, fortgesetzt. Er war in einer früheren Arbeit (2) zu dem Resultat gekommen, dass die meisten Augen für verticale Linien am Kurzsichtigsten, für horizontale am Weitsichtigsten seien, oder dass sie im horizontalen Querschnitt die kürzeste, im verticalen Querschnitt die längste Brennweite haben, wie diess Hassenfratz bei Messungen an Krystalllinsen in der That direct gefunden hat. Mit Bezug auf die im vorjährigen Berichte (3) erwähnte Durchmesserscheibe nennt Fliedner den Nahepunkt des deutlichen Sehens den Ort, in welchem, beim Fortrücken vom Auge weg zuerst Ein Durchmesser deutlich und scharf hervortritt; mittleren Deutlichkeitspunkt den Ort, in welchem alle Durchmesser in gleicher Deutlichkeit erscheinen; Fernpunkt endlich denjenigen Ort, in welchem der auf jenen ersten Durchmesser senkrechte in größter Schärfe erscheint. Die Entfernung zwischen Fernpunkt und Nahepunkt heisst deutliche Sehstrecke, die vom Auge bis zum mittleren Deutlichkeitspunkt deutliche Sehweite.

Aus dem oben erwähnten Verhältnisse der Krümmungen der verschiedenen Durchschnitte des Auges würde folgen, dass die meisten Augen jenseits der deutlichen Sehweite verticale Linien breiter und weniger intensiv sehen

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 29. — (2) Jahresber. f. 1852, 192. — (8) Ebendaselbst, 198.

sissten, als horizontale. Diesem widerspricht aber, wie Flie de Irradiation und verser bemerkt, eine zweite Erfahrung, wonach die Bilder scheinungen. Icher Punkte, welche jenseits des Fernpunktes liegen, für e meisten Augen eine größere Erstreckung in verticalem, s in horizontalem Sinne haben; die meisten Augen also prizontale Streisen breiter sehen, als verticale. Der gemente Forscher glaubt diesen Widerspruch dadurch lösen können, das er annimmt, bei der Accommodationstederung aus der Nähe in die Ferne werde in Folge einer pränderten Thätigkeit der Augenmuskeln die horizontale rümmung der Hornhaut weniger convex, die verticale ungegen etwas stärker gebogen.

Die Bemerkungen Fliedner's zu Plateau's Irradiaonstheorie übergehen wir ganz, da sie nichts enthalten, as nicht durch die im vorjährigen Berichte (1) erwähnte ritik Welcker's bereits gegeben wäre.

Die bisher angeführten Resultate Fliedner's sind war auf weißes Licht bezogen, gelten aber streng genomen nur für homogene Strahlen. Da das Auge keineswegs ollkommen achromatisch ist, so treten bei verschiedenfargem Lichte noch Modificationen der Erscheinungen auf, elche auch im weisen Lichte der genaueren Beobachtung icht entgehen. Fliedner führt an, dass er ein sehr feiss Loch in einem geschwärzten, zwischen dem Nahepunkt nd dem mittleren Deutlichkeitspunkt befindlichen und egen den weissbewölkten Himmel gerichteten Kartenblatt uit seinem linken Auge in einer länglichen, von links unten ach rechts oben gerichteten Zerstreuungsform erblicke. rachte er ein rothes Glas vor's Auge, so blieb die Länenerstreckung dieselbe, die Breite nahm ab; durch ein leues Glas betrachtet blieb die Breite dieselbe, die Länge ahm ab. Diese Beobachtung beweist, dass die betrachtete leffnung sich dem mittleren Deutlichkeitspunkt der blauen trahlen näher befand, als demjenigen der rothen, welcher

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 190,

Irradiation offenbar weiter vom Auge entfernt lag. Es würde zu weit und ver. wandte Er führen, alle die Versuche anzuführen, mittelst deren Fliedner den Satz feststellte, dass jedem Complex homogener Strahlen, welche von einem Lichtpunkt ins Auge fallen, Jene Versuche eine besondere Brennstrecke entspricht. beziehen sich auf die Färbung, welche weiße, auf schwarzem Grunde gezogene Durchmesser in verschiedenem Abstande vom Auge annehmen, sowie auf die Erscheinungen, welche beim Betrachten weißer oder schwarzer Linien eintreten, während man einen Schirm diesseits der deutlichen Sehweite einschiebt. Es ergiebt sich insbesondere, dass die Brennstrecke der violetten Strahlen dem Auge zunächst, die der rothen am Weitesten von ihm abliegt. genden Bestimmungen, welche Fliedner an seinem linken Auge wahrnahm, können einen ungefähren Begriff von den bezüglichen quantitativen Verhältnissen geben. Die Masse sind in Par. Zollen angegeben:

	Abstand des Nahepunktes	Abstand des mittleren Deutlichkeitspunktes	Abstand des Fernpunktes
Blaues Licht	5,25	13,75	_
Weisses Licht	6,00	15,5	56
Rothes Licht	7,25	18,0	_

Die Betrachtung schwarzer, weißer oder irgend wie gefärbter Felder bedingt, wie Fliedner weiter bemerkt, an sich keine besondere Adaption des Auges. Diese tritt vielmehr nur da ein, wo Punkte oder Contouren verschieden gefärbte oder ungleich helle Felder gegeneinander abgrenzen. Um schwarze Linien auf Weiss eben so deutlich zu sehen, wie weisse Linien auf Schwarz, müssen die Zerstreuungsfransen der ersteren schmäler sein, als die der letzteren, das Auge muss sich also im ersten Fall mehr für die Nähe adaptiren, als wenn ihm weisse Linien auf Schwarz in derselben Entfernung gegenüberstehen. Fliedner glaubt, dass die Analogie zwischen Schwarz und Weiss einerseits und zwei prismatischen Farben andererseits nur in der ungleichen Helligkeit beruhe und nicht, wie Dove (1)

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 194.

diess wollte, so weit auszudehnen sei, jenen eine ungleiche Irradiation Brechbarkeit zu vindiciren. Dabei argumentirt Fliedner wandte Erscheinungen. ganz so, wie diess früher bereits von Welcker (1) ge-Der Schlussatz von Fliedner's Untersuchung lautet: Die Erscheinungen der Irradiation sind subjectiv durch das Vorhandensein der Brennstrecke im Auge und durch die Mangelhaftigkeit des Adaptationsvermögens desselben, objectiv einzig und allein durch den Unterschied der Helligkeit der verschiedenen an einander grenzenden Schobjecte bedingt. Die Farbenzerlegung des Lichtes durch das Auge hat auf jene Erscheinungen nur einen accessorischen und so wenig bestimmenden Einfluss, dass sie auch bei monochromatischem Lichte stattfinden.

H. Meyer (2) hat ebenfalls eine große Reihe von Versuchen nebst darauf gebauten Schlüssen publicirt, welche theils zum Zweck haben, die Plateau'sche Ansicht über den Grund der Irradiation zu widerlegen, theils auch zu beweisen, dass die Irradiation auch nicht in mangelnder Accommodation des Auges, sondern in einer sphärischen Abweichung des das Auge formirenden Linsensystems begründet sei. Was die erstere Aufgabe betrifft, so hätte Meyer nicht übersehen dürfen, dass dieselbe vollständiger, als von irgend einem der von ihm citirten Forscher, von H. Welcker (3) bereits gelöst wurde. Gerade mit Rücksicht auf die Arbeit des Letzteren, über welche wir a. a. O. referirt haben, können wir uns enthalten, auf die übrigens sehr fleissige Untersuchung Meyer's näher einzugehen. Das Resultat der zweiten Aufgabe, welche Meyer sich gesetzt, scheint uns denn doch noch problematischer Natur zu sein. Er kommt zu dem Schlusse, das Auge habe in der deutlichen Sehweite keine oder doch nur sehr geringe sphärische Aberration. Ob sie erst mit der Entfernung des Objectes entstehe, oder in der Nähe durch Verengerung

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 192. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 540. — (3) Jahresber. f. 1852, 190.

der Pupille vermindert werde, will er vorerst nicht entscheiden.

Hof um Ker-

Beer (1) hat Messungen mitgetheilt, welche er und andere Physiker an der Erscheinung des Hofes um Kerzenflammen (2) anstellten. n bedeutet die Anzahl der Beobachtungen,  $\varrho$  den aus allen Beobachtungen genommenen mittleren scheinbaren Halbmesser,  $\varrho'$  den größten,  $\varrho''$  den kleinsten beobachteten Werth desselben.

Beobachter	n		e	e,	e"
Beer	11		3° 8′	3° 24'	20 514
Erhardt	8		3° 38′	3° 53′	3° 23′
Knoodt	1		8° 48′	-	
Roudolf	9		3° 0′	3° 13′	2° 52′
Salm-Horstmar	1		3° 58′		
Schmidt	18	•	3° 44'	4° 54'	8° 7′

Schmidt sah die äußere Grenze des Hofes violett, Erhardt die innere Grenze bläulich gefärbt. Salm, Knoodt und Erhardt sahen noch einen zweiten kleineren Hof, welchen Beer für die Grenze des hellen, unmittelbar die Flamme umschließenden Raumes halten zu dürfen meint. Den Grund des Hofes sucht Beer in den radialen Fasern der Krystalllinse, obwohl eine Beobachtung Wöhler's, wonach man, nachdem das Auge einer nach Osmiumsäure riechenden Luft ausgesetzt gewesen, um jede Kerzenflamme einen sehr deutlichen regenbogenfarbigen Hof erblickt, dafür zu sprechen scheint, dass eine Structurveränderung der Conjunctiva jenes Phänomen erzeuge. — In Priestley's Geschichte der Optik, übersetzt von Klügel, findet sich S. 440 eine Notiz über die hier besprochene Erscheinung.

Subjective Gesichtswahrnehmungen. Trouessart (3) hat Untersuchungen über mehrere Gesichtserscheinungen angestellt, die aber zu keinen wesentlich neuen Aufschlüssen geführt haben. Wir führen nur an, dass er die Strahlen, welche man beim Betrachten glänzender Gegenstände durch halbgeschlossene Augenlider wahrnimmt, als ein Reflexionsphänomen, wie es scheint, an

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 595. — (2) Jahresber. f. 1851, 187 und Pogg. Ann. LXXXIV, 518. — (3) Compt. rend. XXXVI, 144.

Optik. 223

dem glänzenden Rand der Augenlider, auffast. Er führt Subjective Gesichteals Grund an, dass man mittelst einer Nadel, der Schneide wahreines Rasirmessers oder des Randes eines Fingernagels, welche man in die Nähe des Auges bringe, die Erscheinung sammt den sie begleitenden Farben hervorrufen könne.

H. Meyer (1) erklärt dieselbe Erscheinung aus der Brechung des Lichtes in dem erhöhten Saume von Thränenfeuchtigkeit, welche sich da befindet, wo das Lid sich an das Auge anlegt.

Brücke (2) bemerkt, dass wenn man auch vielfach, Mischton aus nach dem Vorgang Dove's (3), die Vereinigung zweier Gläsern vor beiden den beiden Augen dargebotener complementärer Polarisationsfarben zu Weiss beobachtet habe, doch der schon 1806 von de Haldat publicirte Versuch, wonach die Farben zweier gefärbter Gläser, deren eines vor das linke, das andere vor das rechte Auge gehalten werde, sich ebenfalls <sup>2</sup>u ihrem Mischeindruck verbänden, keine Bestätigung, dagegen vielfachen Widerspruch durch andere Physiker gefunden habe. Brücke hat bei Anwendung zweier com-Plementär und ziemlich gleich intensiv gefärbter Gläser (das eine hochgelbe mit Kohle und etwas Eisenoxydul, das andere indigoblaue mit Kobalt gefärbt), und indem er das Von weißem Tageslicht beleuchtete Feld einer Fensterscheibe fixirte, die Vereinigung der Farben zu einem Mischtone, ähnlich dem, wie ihn die Landschaft durch eine London - smoke - Brille annimmt, beobachtet.

Hegelmaier (4) hat untersucht, in wie weit das Ge- Goddichtsin dachtnis die Unterscheidung kleiner Längenunterschiede schauungen. unterztütze.

Szokalski (5) hat vergleichende Versuche darüber Beurtheilung Restellt, bei welchem Grad der Abweichung gerader und horison tung.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 429. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 213; Poss. Ann. XC, 606. — (3) Berl. Acad. Ber. 1841, 251; vgl. auch Jahresber. f. 1849, 147. - (4) Pogg. Ann. LXXXIX, 610, aus Griesin-Eer's Archiv. - (5) Compt. rend. XXXVI, 1090.

Linien von der verticalen und horizontalen Richtung di selbe verschiedenen Personen bemerkbar zu werden beginn

Pseudoscop.

Hardie (1) hat ein neues, aus ebenen Spiegeln z sammengesetztes Pseudoscop angegeben, dessen Beschmbung ohne die der Abhandlung beigegebenen Figuren nic wohl verständlich wiederzugeben ist. Der Verfasser e örtert an mehreren Beispielen, wie der Eindruck d Reliefs über die natürlichen Grenzen erhöht oder wie vermindert werden könne, allein dadurch, dass Verschiede heit der Projectionen für beide Netzhautbilder im Verhänis zur Convergenz der Augenaxen vergrößert oder vekleinert werde.

Objectives
Thaumatrop.
Stroboscopische

Von F. Uchatius (2) ist ein Apparat angegebworden, um die beweglichen Bilder der stroboscopisch Scheiben objectiv darzustellen. Die auf einem Umkreis den verschiedenen Phasen dargestellten Bilder sind in ein Laterna magica fest aufgestellt; jedem Bild entspricht besonderes Objectivglas, und die Axen aller Gläser si nach dem nämlichen Punkte eines Schirms gerichtet. DKalklicht, welches zur Beleuchtung dient, wird mitte einer Kurbelbewegung im Kreise herumgeführt.

Rollmann (3) beschreibt eine neue Anwendung d stroboscopischen Scheiben. Durch eine gewisse Anordnut schwarzer Punkte erhielt er bei Drehung der Scheiben d combinirten Effect zweier Kreisbewegungen und daraus he vorgehend Curven von epicycloidaler und hypocycloidal Krümmung.

Stereoscope.

Ferner empfiehlt Rollmann (4) zwei ganz gleic Zeichnungen neben einander, und dazwischen vertical zwebene Spiegel, mit den Rücken gegen einander, aufzustelle Das Spiegelbild des linken Auges verbinde sich mit de directen des rechten Auges, das Spiegelbild des recht Auges mit dem directen des linken Auges zu zwei Relie

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 442. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 482-(3) Pogg. Ann. LXXXIX, 246. — (4) Pogg. Ann. XC, 186.

deren eines concav, das andere convex erscheine. - Noch Biereoscope. eine andere von Rollmann erdachte stereoscopische Methode besteht darin, dass er eine der symmetrischen Zeichnungen mit blauer, die andere mit gelber Farbe ausführt, sodann vor das eine Auge ein rothes, vor das andere ein blaues Glas brachte. Durch ersteres sah er fast nur die blauen, durch das blaue Glas nur die gelben Linien, beide sehr dunkel, und er erhielt aus der Zusammensetzung beider das Relief, welches sich umkehrte, wenn man die Gläser vertauschte.

Rollmann (1) giebt noch an, wie man verfahren solle, damit die von Dove (2) vorgeschlagene Anwendung des Doppelsehens als Stereoscop leicht gelinge. Man legt die Bilder neben einander auf den Tisch, setzt eine Scheidewand von Pappe von der Höhe gleich der deutlichen Sehweite vertical dazwischen, stützt Stirn und Nase darauf und zieht die Augen mit den Fingern an den äußern Augenwinkeln etwas auseinander.

A. Kölliker und H. Müller (3) haben höchst inter- Ueber die lichtempfinessante Entdeckungen über die Structur der Netzhaut denden Theile der gemacht und neue Ansichten über die Elementarorgane, welche zunächst für die Aufnahme des Lichteindrucks bestimmt sind, daran geknüpft. Die Netzhaut besteht bekanntlich von Aussen nach Innen gerechnet aus den folgenden Schichten: 1) die Stäbchen und Kegel, 2) die Körnerschichte, 3) die graue Substanz oder Gehirnzellenschichte, 4) die Ausbreitung des Sehnervs, 5) die begrenzende Mem-Letztere bekleidet die ganze innere Fläche der Netzhaut; die Ausbreitung des Nervs aber fehlt, wie Kölliker fand, an der Stelle des gelben Flecks, indem sich die dicke Nervenfaserschichte, welche den ganzen übrigen Hintergrund des Auges auskleidet, an der Grenze jenes Flecks in einer dicken, aus neun bis zwölf übereinander

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 350. - (2) Jahresber. f. 1851, 191. -(3) Compt. rend. XXXVII, 488; Instit. 1858, 885.

denden Netshaut.

Ueber die befindlichen Lagen bestehenden Schichte 'von Nerven: verliert. Die Enden der Nervenfasern stehen, wie liker gezeigt hat, in directer Verbindung mit den Ne zellen. Diese Zellen, welche an der Eintrittsstelle des nerven gänzlich mangeln, sind mit Verlängerungen sehen, zwischen 1 und 6 an der Zahl, ähnlich den Ge und Gangliennervenzellen, welche, indem sie sich verzwe mit den Endfasern des Sehnerven in Verbindung st Kölliker und Müller haben diese Thatsache, w von Corti schon an der Netzhaut des Elephanten gewiesen war, auch für die menschliche Netzhaut best Freie Endfasern konnten sie niemals entdecken.

Die in der Stäbchenschichte gleichmäßig verth Kegel waren in der menschlichen Netzhaut noch nich Deutlichkeit wahrgenommen worden. Kölliker und ler beschreiben sie als birnförmige oder kegelförmige dungen, drei- bis viermal so dick, aber nur halb so als die Stäbchen und auf der inneren Seite der Stäb schichte befindlich. An ihrer äußeren Seite setzen sie in eine stäbchenartige Verlängerung fort. Im gelben ? bilden die Kegel eine ununterbrochene Schichte, inden gar keine Stäbchen vorhanden sind. - Eine höchst r würdige Beobachtung ist von Müller an Thieren ger und von den beiden genannten Forschern an der me lichen Netzhaut bestätigt worden, dass nämlich von inneren Seite jedes Kegels und jedes Stäbchens eine ausgeht, welche, nachdem sie alle Schichten der Net durchdrungen hat, sich an der inneren Fläche der G membran verliert. Jeder Kegel hat an seiner inneren eine einen Kern enthaltende Anschwellung, welche in die äußere Körnerschicht hineinreicht. Von dieser schwellung, welche man als eine Zelle betrachten geht eine Faser aus, die sich mit einer der mit gr Kernen gefüllten Zellen, welche die innere Körnersch bilden, in Verbindung setzt; dann geht die Faser durc Schichte der Nervenzellen und befestigt sich mit dem verdickten oder verästelten Ende an die Grenzmembran. Ueber die Richtempfin-Ganz den nämlichen Verlauf haben die etwas feineren denden Theile der Fasern, welche von den Stäbchen ausgehen; nur ist zu bemerken, dass von den Fasern der Stäbchen sich unterwegs drei bis sechs zu einer stärkeren Faser vereinigen. so dass auf der inneren Schichte der Netzhaut weniger Fasern zu finden sind, als auf der äußeren. Die gedachten Fasern, welche Kölliker und Müller Strahlenfasern nennen, sind äußerst fein und unterscheiden sich von wahren Nervenfasern nur dadurch, dass sie keine Anschwellungen bilden.

Die genannten Forscher sind nun der Ansicht, dass die Fasern des Sehnervs den Lichteindruck zunächst nicht aufnehmen, da sie an der Stelle, welche vorzugsweise zum Sehen dient, gänzlich fehlen und da die Eintrittsstelle des Sehnerven, wo jene Fasern in großer Zahl vorhanden sind, Zum Sehen untauglich ist. Auch die Nervenzellen können Kölliker und Müller zur Aufnahme der Gesichtseindrücke nicht geeignet finden, und eben so wenig die Körnerschichte, da diese beiden Organe an den Stellen, welche Vorzugsweise die Gesichtseindrücke vermitteln, in mehreren Lagen über einander geschichtet sind und danach ein bestimmtes, scharfes Sehen nicht möglich wäre. Die genannten Forscher halten es für wahrscheinlich, dass die Strahlenfasern mit den oben gedachten äußeren Verlängerungen der Nervenzellen in Verbindung stehen, so dass die Gesichtsempfindungen, welche ihren Ursprung in den Stäbchen und Regeln nehmen, von den Strahlenfasern zu den Nerven-Zellen und von diesen zu den Fasern des Sehnervs übertragen würden, welcher die Empfindung zum Gehirn leite. Die mosaikartige Stellung und Feinheit der Stäbchen und Regel macht diese Schicht zur Vermittelung deutlicher Gesichtseindrücke vorzüglich geeignet.

Remak (1) hat kritische Bemerkungen über die Prio-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 663.

rität einiger der oben erwähnten Entdeckungen mitgetheilt, welche eine widerlegende Entgegnung von Seiten Kölliker's (1) gefunden haben.

Unempfind-

Volkmann (2) hat eine Reihe interessanter Versuche Hicher Fleck
des Auges und Betrachtungen über die Gesichtsempfindungen, welche an der Stelle des unempfindlichen Flecks im Auge scheinbar stattfinden, veröffentlicht. Wenn man beide Augen auf ein gleichmässig erhelltes Feld richtet, so ist kein Intensitätsunterschied an den Stellen des Sehfeldes bemerkbar. welche sich auf die unempfindlichen Flecke des Auges projiciren. Man kann diess einigermassen dadurch erklären, dass dem unempfindlichen Fleck des einen Auges eine empfindende Netzhautstelle im anderen Auge entspricht, welche im Stande ist, die betreffende Lücke im Sehfelde auszufüllen. Diese Erklärung fällt aber weg für Einäugige oder für den Fall, dass man Ein Auge schliesst; aber auch dann erscheint das Sehfeld ununterbrochen und gleichmäßig erhellt. Dass die der unempfindlichen Netzhautstelle entsprechende Parthie des Sehfeldes nicht ohne Weiteres für die Empfindung ausfällt, und die Umgebung zusammenrückt, hat Volkmann u. A. durch einen Versuch mit neun im Quadrat geordneten Punkten bewiesen. Wenn der in der Mitte des Quadrats gelegene Punkt sich auf die unempfindliche Stelle projicirte, also verschwand, rückten darum die auf den Seiten des Quadrats vertheilten Punkte nicht näher zusammen. Ein Quadrat von farbigem Papier auf schwarzem Grunde, dessen Mitte man mit einem andersfarbigen Kreise bedeckt hat, erscheint durchaus in seiner ursprünglichen Farbe, wenn man beim Betrachten mit Einem Auge den farbigen Kreis auf den unempfindlichen Fleck fallen lässt und ihn dadurch zum Verschwinden bringt. Volk-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 861; vgl. auch Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, 470, bezüglich der Mitwirkung van Trigt's an obengedachten Untersuchungen. - (2) Verhandl. der Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig, 1853, I, 27.

mann zieht aus diesen und ähnlichen Versuchen den Schlufs, Unempfind-licher Fleel dass es die den unempfindlichen Fleck umlagernden Stellen des Auges. der Netzhaut sind, welche der Einbildungskraft das Material liefern, mit welchem sie die Stelle des Sehfeldes ausfüllt, welche nicht vermittelst directer Sinneseindrücke wahrgenommen werden kann. Eine Linie, welche im Auge eine Länge von etwa 12º einnimmt, aber mit ihrer einen Hälfte auf den etwa 6° betragenden Durchmesser des unempfindhichen Flecks fällt, wird in der That nur in ihrer halben Länge gesehen. Eine längere gerade Linie dagegen, welche durch eine Lücke von 6º Gesichtswinkel unterbrochen ist. erscheint continuirbich, wenn die Lücke sich gerade auf den unempfindlichen Fleck projicirt. Da die meisten diesen Fleck umlagernden Netzhauttheile in diesem Falle nur den Eindruck des weißen Grundes erhalten, so ist es bemerkenswerth, dass die Einbildungskraft sich der durch den Lauf der geraden Linie gegebenen Eindrücke vorzugsweise bemächtigt und sie auch in die leere Stelle überträgt. An Kreisen, rechten Winkeln u. s. w. werden derartige Lücken von der Einbildungskraft nicht mit gleicher Bestimmtheit ausgefüllt. Wir können hier nicht alle die schönen Versuche anfzählen, welche Volkmann zur weiteren Bestätigung seines Satzes anführt und zu deren Wiederholung die gut ausgeführten Tafeln, die der Abhandlung beigegeben sind, dem Leser ohne weitere Mühe Gelegenheit bieten.

Der genannte Forscher geht nun zur Begründung des weiteren Satzes über, dass die Wirkung der Einbildungskraft, welche bei einseitigem Sehen die Lücke im Sehselde ergänzt, abhängig ist von der Breite des Netzhautsaumes, welcher den Mariotte'schen Fleck umgiebt und sich im Instande der Erregung befindet. Wenn man mit Einem Inge ein mit schwarzen Punkten besäetes Papier betrachet, so ist die kritische Stelle im Sehseld, wenn ihr Rand uch nirgends von einem dunkelen Punkte berührt wird, och mit solchen auf weissem Grunde ebenfalls überzogen, ras beweist, dass nicht nur die unmittelbar begrenzenden

Unempfand-licher Fleck Eindrücke das Resultat bedingen. Ein schwarzer Kreis auf des Auges. weissem Felde, dessen Bild im Auge nur um sehr wenig größer, als der unempfindliche Fleck ist, erscheint in seiner Mitte, wenn diese auf den Mariotte'schen Fleck fällt, hellgrau; etwas dunkeler dagegen, wenn der schwarze, den Fleck überragende Ring breiter ist; bei 1º Breite hat er die Kraft, das ganze Kreisfeld schwarz erscheinen zu lassen. Beim Betrachten eines bedruckten Papiers sah Volkmann sogar die kritische Stelle mit Buchstaben erfüllt, mit welchen, vermochte er nicht zu entdecken. Wenn von 25 im Quadrat auf weissem Grunde geordneten, abwechselnd schwarzen und rothen Scheibchen die in die Mitte des Quadrats fallende 13. Scheibe zur Deckung mit dem unempfindlichen Fleck gebracht wurde, erschien die Reihe der kleinen Kreise ergänzt ohne Lücke, wie man nach dem Versuch mit den neun Punkten hätte erwarten können.

> Die aus dem Dasein zweier unempfindlichen Netzhautstellen resultirenden Phänomene betrachtet Volkmann als hervorgehend aus der gemischten Vorstellung, welche durch die Empfindung der eine unempfindliche Stelle umlagernden Netzhauttheile (r) und die Empfindung der diesem Fleck im andern Auge entsprechenden Netzhautstelle (a) erregt wird. Er theilt die Erscheinungen in solche ein, bei welchen die Empfindung von r, und in solche, bei welchen die Empfindung von a vorherrschend wirkt. Die erstere Art tritt ein, wenn das zweite Auge geschlossen ist oder durch ein gefärbtes Glas sieht, die zweite Art aber dann, wenn r und a gleichen Vortheil des Lichteindrucks geniessen. Schliesslich beschreibt Volkmann noch einen zur Anstellung der gedachten Versuche bequem eingerichteten Apparat, welcher zudem durch eine Zeichnung versinnlicht ist.

> Volkmann (1) hatte früher über den unempfindlichen Fleck zum Theil weniger entwickelte, zum Theil mit obigen

<sup>(1)</sup> Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Art. Sehen, S. 337.

lesultaten nicht gerade übereinstimmende Ansichten aus- Unempfandlicher Fleck esprochen. Gegen diese Ansichten und offenbar ohne die des Auges. ben im Auszug mitgetheilte neuere Arbeit Volkmann's u kennen, treten A. Fick und P. Dubois-Reymond (1) af, indem sie durch ganz ähnliche, zum Theil identische 'ersuche, wie Volkmann in seiner neueren Arbeit, zu hnlichen Schlüssen geführt werden. Eben dieser großen sebereinstimmung wegen ist es nicht erforderlich, hier äher auf die einzelnen Versuche der beiden genannten orscher einzugehen. Nur wenige ihrer Resultate führen ir besonders an. Betrachtet man einen farbigen Streif auf urbigem Grunde, wenn beide Farben sehr intensiv und an sind, so sieht man bei andauernder Fixation fast immer en Streifen verschwinden und die Farbe des Grundes archgehen, wenn sein Netzhautbild bedeutend von der ehaxe entfernt ist, mag es übrigens in den unempfindlichen leck fallen oder nicht. — Die beiden genannten Forscher ehen den Schluss, dass die Intensität der Empfindung nicht lgemein proportional sein könne der lebendigen Kraft, elche von der Nervenperipherie auf das Sensorium überigen wird. Man würde sonst eine weise Fläche von jectiv gleicher Helligkeit nicht durchaus gleich hell sehen nnen. Aber man beobachte selbst dann nicht einmal en Unterschied in der Helligkeit, wenn man eine weisse iche durch ein Innen geschwärztes Rohr betrachte und mal den unempfindlichen Fleck für das Sehfeld in Annehme, ein anderes Mal nicht. - Endlich haben ck und P. Dubois-Reymond die Größe und Gestalt nnempfindlichen Flecks mittelst eines Polarcoordinatentems umschrieben und gemessen, indem sie an einer ichmässig grauen gegenüberliegenden Wand einen festen warzen Punkt zur Fixation des linken Auges (bei gelossenem rechten Auge) und einen zweiten beweglichen nkeln Punkt in der Weise benutzten, dass sie untersuch-

<sup>(1)</sup> Müller's Archiv d. Anatomie u. Physiologie, 1853, 396.

ten, in welchem Abstand des Auges von der Wand de letztere Punkt an verschiedenen Stellen der Grenze de unempfindlichen Flecks zum Verschwinden kam. Die hor zontale Breite im Winkelmass betrug für einen Beobacht 6°,3, für den andern 5°,4; in absolutem Mass dagegen einem Falle 1 mm,61, im andern Falle 1 mm,37.

Verhalten der unsichtbaren Strablen zu den Augenmedien.

Die Versuche, welche vor einigen Jahren Brücke ( über die Absorption der chemisch wirkenden Strahlen dur die Augenmedien anstellte, ergaben, dass Guajactincte welche unter dem Einfluss der directen Strahlen rasch du kelblau wurde, unter Einwirkung solcher Strahlen, welc vorher durch eine Augenlinse gegangen waren, sich n gelbgrün färbte, ja dass manchmal die dunkelblaue Far durch solche Strahlen wieder rückwärts in gelbgrüne ve wandelt wurde. Die Hornhaut und Glasfeuchtigkeit brac ten die nämliche Wirkung in geringerem Grade hervo am Stärksten war sie, wenn Hornhaut und Linse vereini angewendet wurden. Brücke schloss aus diesen Ve suchen, dass die Strahlen von hoher Brechbarkeit, welc die Guajactinctur blau färben, von den Augenmedien a sorbirt werden, mithin nicht zur Retina gelangen. Da auch Gründe hatte, anzunehmen, dass die jenseits des Ro liegenden weniger brechbaren Strahlen von den Auge medien absorbirt werden, so war er der Ansicht, dass gera diese Absorptionen die Ursache der Begrenzung des Spe trums auf den gewöhnlich sichtbaren Theil sei. - Do ders (2) hat nun die von Stokes neuerdings ausführliuntersuchte Fluorescenz benutzt, um sich über die A sorption des stark brechbaren unsichtbaren Lichtes durdie Augenmedien zu vergewissern. Er wandte ein se gutes Sonnenspectrum an, welches in ein dunkles Zimm auf einen mit schwefels. Chininlösung bestrichenen Schin geworfen wurde. Das Spectrum hatte zwischen den Lini

<sup>(1)</sup> Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1845, 262; 18-379. — (2) Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, 459.

B und H 19,5 Centimeter Länge, und der sonst unsichtbare verhalten der unsichtbaren Theil war noch bis zu den Streifen der von Stokes (1) Strahlen zu den Augenmit n bezeichneten Gruppe zu sehen. Donders brachte Schichten der Glasfeuchtigkeit von 17 bis 90 Millimeter Dicke vor die Spalte, welche das Licht einliefs. Schichte von 20 Millimeter gab überhaupt keine merkliche Schwächung des Lichtes; dickere Lagen schwächten zwar das Spectrum, aber für die Strahlen von hoher Brechbarkeit, welche man nur auf der Chininschichte wahrnimmt, nicht mehr, als für die übrigen. Die wässerige Feuchtigkeit, die Hornhaut, die Linse, sowie ganze Augen, welche frisch von Kaninchen und Hunden ausgeschnitten waren, gaben entschieden und zweifellos das nämliche Resultat. Auch davon Slaubt Donders sich mit Sicherheit überzeugt zu haben. dass die Retina selbst von den Strahlen auch der höchsten Brechbarkeit durchdrungen wird. Diese gelangen demnach der den Lichteindruck aufnehmenden Stäbchenschicht. warum sie dennoch unsichtbar bleiben, bedarf einer weiteren Erklärung.

R. Hunt (2) hat Vergleichungen vorgenommen zwi- Chemische schen den Aenderungen, welche in der Lichtintensität der Verschiedenen Theile des Sonnenspectrums und in ihrer chemischen Kraft durch den Einfluss absorbirender Mittel hervorgerusen werden. Er pflichtet dem von E. Becquerel ausgesprochenen Satze, wonach mit der Aufhebung des Lichtes in irgend einem Theile des Spectrums durch Absorption auch die chemische Wirkung verschwinde, nicht voller Ausdehnung bei. Gewisse gelbe Gläser löschen Theile des blauen Lichtes aus, ohne zugleich auch die chewische Wirkung an diesen Stellen zu unterbrechen, während diese Strahlen durch andere Mittel gehen, ohne ihre Leuchttraft zu verlieren, aber nicht mehr chemisch wirken. Hunt Slaubt sogar bemerkt zu haben, dass absorbirende Mittel

<sup>(1)</sup> Vgl. diesen Bericht S. 169. — (2) Instit. 1853, 383; Sill. Am. J. [2] XVI, 416.

Chemische Wirkungen des Lichtes manchen Theilen des Spectrums, welche ohnedem unwirkst sam waren, eine chemisch wirkende Kraft verleihen. Glasse welches mit Silberoxyd gelb gefärbt war, absorbirte all strechbareren Strahlen vom Grün ab, das gelbe Licht, westellte ches vorher chemisch nicht wirkte, war unter den durch das Glas gegangenen Strahlen das einzig wirksame. — It maken Allgemeinen jedoch will Hunt die früher ausgesprochemene Ansicht, dass die leuchtenden von den chemisch wirkende seinen Strahlen wesentlich verschieden seien, nicht länger festelhalten.

Photographic.

Schnaus (1) hat sich mit der Theorie der phot graphischen Processe beschäftigt. Er brachte folgen **a**it präparirte Papiere in die Camera obscura: 1) ein nur num £۵ Jodsilber imprägnirtes Papier, welches 20 Stunden lang destillirtem Wasser gelegen hatte; 2) ein nur mit salpete Silber getränktes Papier; 3) ein mit einer Mischung von s peters. Silber und Essigsäure getränktes Papier; 4) ein eb solches, nachdem der Lösung noch Gallussäure zugese war; 5) ein mit reinem Jodsilber getränktes und getrocnetes Papier, mit neutraler Lösung von salpeters. Silb-Sämmtliche Platten wurden in gleichem A stande der Einwirkung einer mit indirectem Sonnenlich 1 beleuchteten Statue 100 Secunden lang ausgesetzt. zeigte selbst unter mehrstündiger Einwirkung von Gallusäure keine Schwärzung; Nr. 2 war unverändert, wuraber durch Gallussäure sogleich auf der ganzen Fläck gebräunt; Nr. 3 zeigte weder ohne, noch mit Gallussäu ein Lichtbild, letztere brachte in Stunden keine Reducti hervor; Nr. 4 verhielt sich von Nr. 3 nicht verschiede Nr. 5 gab mit Gallussäure und etwas Eisessig behandelt Bild; letzterer hinderte die Reduction auf den vom Licnicht getroffenen Stellen. Schnauss schliesst aus diese Versuchen, dass nur Jodsilber und salpeters. Silber ve-

Arch. Pharm. [2] LXXIV, 1; J. pr. Chem. LIX, 186; Dingl. p.
 CXXX, 75.

Photo-

einigt eine empfindliche Schicht bilden, so das das Licht den letzteren Körper erst durchdringen muss, ehe es zu ersterem gelangt. Bei dem Processe der Reduction schlägt sich das aus der Silberlösung reducirte Silber auf die vom Lichte getroffenen Stellen des Jodsilbers. Wird die Silberlösung nach der Exposition abgewaschen, so erzeugt Gallussäure kein Bild mehr. – Die Wirkung der Essigsäure besteht nach dem Verfasser darin, dass sie an den von dem Lichte nicht getroffenen Stellen jeden basischen Einflus fern hält, welcher die Reductionsfähigkeit der Gallussäure bedenklichem Grade erhöhen könnte. Aehnlich wie Essigsäure wirken einige Metallsalze, deren Basen schwer lösliche Verbindungen mit Gallussäure geben, z. B. salpeters. Zinkoxyd, salpeters. Bleioxyd. - Auch bei Anwendung von Eisenoxydulsalzen als Reductionsmittel hat die Essigsäure The bliche Wirkung.

Bertsch (1) ist der Ansicht, das das häufige Misslingen der Lichtbilder, bei Anwendung sehr empfindlicher Reagentien, insbesondere der Collodionbilder, auf einer Reduction beruhe, welche die Silbersalze nicht selten in vor dem Licht ganz geschützten Räumen durch in der Luft verbreiteten freien Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff oder Dämpse ätherischer Oele, kurz aller Körper, welche leicht Wasserstoff abgeben, erleiden. Wo kurz vorher Anstriche mit Oelfarbe oder mit Terpentinfirnis gemacht seien, stelle sich jene reducirende Wirkung sicher ein. Es genüge, um ihr zu begegnen, etwas Chlor in dem Raume zu verbreiten, worin man die Photographischen Operationen vornehme.

Mathis (2) hat ein neues Verfahren der Darstellung einer empfindlichen Collodionschichte angegeben; es ist ferner eine Methode (3) beschrieben worden, Collodionplatten zu

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 135; Dingl. pol. J. CXXX, 49; im Auss. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 219; Pharm. Centr. 1853, 702. — (2) Dingl. Pol. J. CXXVII, 65, aus Moigno's Cosmos 1852, Nr. 31. — (3) Dingl. Pol. J. CXXVIII, 815, aus Journ. of the society of arts.

Photographic. taglanger Aufbewahrung geeignet zu machen. Ein phote graphisches Verfahren zur Darstellung von Naturscene hat Stewart (1) mitgetheilt. Mayall (2) erfand eir Methode, den Hintergrund von Lichtbildern in zarter Schatirung nach Crayonmanier darzustellen. Wulff (3) erfarein Verfahren, direct positive Bilder auf Kattun, Leinwanseide und Wachstuch zu erhalten. Eine verbesserte Fabration der Platten für Daguerre'sche Lichtbilder wurvon Fr. Engelhard (4), ein pneumatischer Apparat zum Halten solcher Platten beim Putzen von J. Albert (5) efunden.

Heilmann (6) hat einen Linsenapparat construirt, with dessen Hülfe aus den negativen unmittelbar positation beliebig vergrößertem und verkleinertem Masstabe darzustellen.

Plaut (7) hat angegeben, dass ein auf Glas dargstelltes Eiweissbild durch Erhitzen bis zum Rothglühen ein positives Bild umgewandelt wird, in welchem das Sills so fest dem Glase anhaftet, dass man es poliren kam Mittelst Flussäure kann man die nicht versilberten Stell anätzen. Wenn man das Erhitzen fortsetzt, bis die Glas obersläche in Fluss kommt, so wird das Bild förmlich ein gebrannt und mit einem Glassirniss überzogen.

Photographische Stahlstiche.

Talbot (8) ist nach vielfältigen Bemühungen, Sticauf Stahlplatten nur durch die Wirkung des Lichtes unter chemischer Agentien, ohne Beihülfe des Grabstichezu erhalten, zu der folgenden Methode gelangt, welche

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXVII, 138, aus Moigno's Cosmos 1852, Nr.—

— (2) Dingl. pol. J. CXXVIII, 347, aus Practical Mechanics Jour.

Mai 1853, 45. — (3) Dingl. pol. J. CXXIX, 465, aus Moigno's Cosm.

— (4) Dingl. pol. J. CXXIX, 78, aus Moigno's Cosmos, Juni 1853.

(5) Dingl. pol. J. CXXIX, 94. — (6) Compt. rend. XXXVII, 136; Di.

pol. J. CXXX, 50. — (7) Dingl. pol. J. CXXX, 155, aus Moign.

Cosmos, 1853, III, 331. — (8) Compt. rend. XXXVI, 780; Instit. 1

145; Dingl. pol. J. CXXVIII, 296; J. pr. Chem. LIX, 410; im A

Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 216.

reits gute, wenn auch nicht vollkommene Resultate geliefert Photographische Stahlhat. Die Stahlplatte wird durch Eintauchen in Weinessig, welcher mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, geeignet gemacht, die photographische Schicht, womit sie überzogen werden soll, festzuhalten; sie wird alsdann getrocknet und etwas erwärmt und hierauf die lichtempfindliche Schichte, bestehend aus einer Mischung von Leim und zweifachchroms. Kali, aufgetragen und über der Weingeistlampe langsam getrocknet, bis die Oberfläche eine schöne, gleichmässig gelbe Farbe angenommen hat. Zeigen sich wolkenartige Streifen, welche auf einer Art mikroscopischer Krystallisation beruhen, so ist diess ein Zeichen, dass man zu viel chroms. Salz genommen hat, und man muss, indem man diesen Fehler verbessert, von Neuem beginnen. — Um flache Gegenstände, wie Spitzen oder Pflanzenblätter, abzubilden, kann man diese unmittelbar auf die lichtempfindliche Schichte auflegen. Von andern Gegenständen, welche überhaupt zu dieser Art der Darstellung sich eignen, muß man zuerst ein positives Lichtbild anfertigen, welches dann auf die Stahlplatte gelegt wird. Man läst nun das volle Sonnenlicht wenige Minuten einwirken, bis man eine getreue Abbildung, gelb auf braunem Grunde, erhalten hat; bringt die Platte hierauf 1 bis 2 Minuten in kaltes Wasser, welches das Bild bleicht, taucht es dann einige Augenblicke in Alkohol, lässt diesen abtropfen und trocknet langsam in mässiger Wärme. Das Lichtbild, welches nun weiß auf braunem Grunde erscheint, tritt meist etwas erhaben hervor, da an den vom Licht veränderten Stellen das Wasser das Chromsalz wegnimmt und die Leimschichte etwas aufquellen macht. Wollte man nun mit verdünnter Salpetersäure ätzen, so würde diese zwar die vom Licht getroffenen Stellen zuerst, sehr bald aber auch die übrige Stahlfläche angreifen, und man würde keine scharfe Gravirung erhalten. Das Platinchlorid dagegen hat die Eigenschaft, die Leimschichte unverletzt zu lassen, den Stahl dagegen anzugreifen. Es scheint übrigens das Gelingen der Gravirung von einem

Photographi- Concentrationsgrad der Lösung abzuhängen, welcher si bei verschiedenen Operationen keineswegs gleich blei Wenigstens schreibt Talbot vor, man solle zuerst eivollkommen gesättigte Lösung von Platinchlorid darstell hierauf noch ein Viertel des Volums Wasser zufügen u die Concentration dann mittelst einiger Proben noch corgiren. Giesst man von dieser Lösung eine äußerst düm Schichte auf die horizontal gehaltene Stahlplatte, so sieman nach zwei Minuten das weisse Lichtbild in Folge Auflösung des Stahls sich schwärzen. Nach abermals zwer Minuten lässt man die Platinlösung ablaufen, trocknet Fliesspapier, wascht mit Wasser, welches Kochsalz aufgel enthält, und entfernt dann durch kräftiges Reiben einem Schwamme die ganze Leimschicht, so dass der State stich zu Tage kommt.

> Eine eigenthümliche Methode hat Talbot angewend. um zarte Schattirungen auf den abzubildenden Gegenständ.€ anzubringen. Er bedeckt die lichtempfindliche Schickder Stahlplatte zuerst mit einem Krepp oder mit schwarze Gaze. Unter der Einwirkung der Sonne überzieht sich d Platte dann mit einer großen Menge sehr feiner Linie welche nachgehends, wenn man den Gegenstand sich sich bilden lässt, an den Stellen, wo das Licht fortwährend sel stark einwirkt, wieder zerstört werden und nur in de dunkleren Räumen als feine Schattirung zurückbleib = Durch mehrfaches Uebereinanderlegen des Zeuges erha man mehrere Systeme sich kreuzender dunkeler Linien.

> Nièpce de Saint Victor (1) hat, durch Talbo Publication aufgefordert, die Versuche, welche er nach de Vorgang seines Oheims N. Nièpce gemeinschaftlich Lemaitre zur unmittelbar photographisch-chemisch.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 908; Instit. 1853, 191; Dingl. poll-CXXVIII, 371; J. pr. Chem. LIX, 363; im Ausz. Ann. Ch. Ph LXXXVIII, 218; bezügl. Prioritätsreclamation vgl. Compt. rend. XXX 784 u. 801.

Gravirung von Stahlplatten anstellte, bekannt gemacht. Photographi-Sein Verfahren ist das folgende. Nachdem die Stahlplatte mit Kreide geputzt ist, giesst man eine Lösung von 1 Theil Salzsäure in 20 Theilen Wasser darauf, wascht dann wieder mit Wasser ab und trocknet. Hierauf trägt man mittelst einer mit Leder überzogenen Walze eine Schichte von in Lavendelöl gelöstem Asphalt (bitume de Judée) auf die polirte Platte, trocknet bei mässiger Wärme und hält die Platte dann vor Licht und Feuchtigkeit geschützt. - Um ein Lichtbild auf die Platte zu übertragen, legt man eine positive, auf Albumin oder Wachspapier dargestellte Photographie auf dieselbe, und lässt entweder directes Sonnenlicht eine Viertelstunde lang oder diffuses Tageslicht eine Stunde lang einwirken. Man löst nachher die Firnisschichte mit einer Mischung von 3 Theilen rectificirtem Naphtaöl und 1 Theil Benzin, entfernt dann das Lösungsmittel mit Wasser d trocknet. - Die Methode des Aetzens rührt von Leaitre; derselbe bedient sich einer Mischung von 1 Volum Salpetersäure auf 8 Volume Wasser und 2 Volume Alkohol. Letzterer hat die Wirkung, dass das Aetzmittel die Platte sofort angreift, sobald es darauf kommt. Lemaitre st es zuvörderst nur kurze Zeit einwirken, nimmt es dann Tait Wasser weg und trocknet. Er lässt hierauf eine Wolke on feinem Harzstaub auf die Platte niederfallen und bringt Harz durch Erwärmen zum Schmelzen. rd der Firnis auf den nicht zu ätzenden Theilen der Platte dergestalt befestigt, dass man dann unbesorgt das etzmittel so lange einwirken lassen kann, bis man eine inreichend tiefe Gravirung erhalten hat. — Chevreul (1) eist darauf hin, dass es interessant sei, zu erforschen, ob

ei dem beschriebenen Verfahren der Asphaltsirniss sich lein durch den Einfluss des Lichtes oder unter Mitwirkung

es Sauerstoffs verändere.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 911.

Photographihe Stahl-

In einer späteren Mittheilung beschreibt Nièpce (1) einige Verbesserungen an dem gedachten Verfahren. Er wendet einen Firniss an, bestehend aus 100 Theilen Benzin auf 5 Theile Judenpech und 1 Theil reines gelbes Wachs, welcher sich nicht nur so flüssig wie Collodion über die Platte verbreitet und in zehn Minuten vollständig trocknet, sondern auch durch Aufgießen von wasserfreiem Aether mit einigen Tropfen Lavendelöl so empfindlich gegen das Licht gemacht wird, dass bei diffusem Licht eine Exposition von einer Viertelstunde, in directem Sonnenlicht von wenigen Minuten genügt. Auch das Auflösungsmittel hat Nièpce abgeändert; er gebraucht eine Mischung von 5 Theilen Steinöl mit 1 Theil Benzin. Bezüglich einer Menge einzelner Vorschriften, durch deren Befolgung nach Nièpce allein ein gutes Resultat der Operation gesichert werden kann, verweisen wir auf die angeführte Abhandlung.

Photogra phicen auf

A. Martin (2) beschreibt eine Methode der Darstel-Stahlplatten. lung photographischer Bilder auf Stahlplatten. werden mit dem gewöhnlichen Aetzgrund, dann mit einer jodirten Collodionschichte überzogen, in ein Bad von salpeters. Silberoxyd getaucht u. s. w. Nachdem das Bild durch ein Bad von Cyansilber von dem nicht veränderten Jodsilber befreit ist, wird es im Wasser gewaschen, in eine Lösung von Dextrin getaucht und getrocknet. Der Künstler kann nun nach dem Bilde radiren und dabei ein zweites, auf Glas dargestelltes Bild als Muster vor Augen haben. Man kann nach der nämlichen Methode Bilder auf beliebigen Metallblechen oder auf Pappe darstellen, wenn man sie vorher mit dem Aetzfirniss überzieht.

Photographie auf lithogra phischem

Es sind zwei Methoden beschrieben worden, Lichtbilder direct oder indirect auf lithographischen Stein zu bringen, so dass dann auf die gewöhnliche Art Abzüge von den-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 667; Instit. 1853, 377; Dingl. pol. J. CXXX, 275; J. pr. Chem. LXI, 442. — (2) Compt. rend. XXXVI, 708; Dingl. pol. J. CXXVIII, 315.

Belben genommen werden können. Le mercier, Lere-Photographic bours und Barreswil (1) überziehen den Stein mit phischem Stein Asphaltfirnifs, bedecken ihn dann mit dem negativen Lichtbild und lassen die Sonnenstrahlen einwirken. Der Firniss ward an den vom Licht betroffenen Stellen, vielleicht unter Beihülfe des Sauerstoffs, unlöslich. Wenn man den Stein dann mit Aether wascht, so kann man ihn nachher nach den gewöhnlichen Methoden der Lithographie behandeln und positive Abzüge des Lichtbildes erhalten. — Gori (2) bemerkt, dass, wenn man den Stein mit einer dünnen Harzschichte überziehe und das Licht durch ein negatives Bild auf diese Schichte einwirken lasse, sie an den hellen Stellen den Zusammenhang verliere; schwärze man dann den Stein, so hafte die seifenartige lithographische Schwärze an den veränderten Stellen des Ueberzugs fest an dem Stein, an den anderen Stellen aber an dem Harze; wenn man die Zeichnung säuere, dann den ganzen Ueberzug mit Alkohol oder Aether abwasche, so könne man Abdrücke nach dem gewöhnlichen Verfahren nehmen. - Halleur (3) schlägt zu dem gedachten Zwecke folgendes Verfahren vor. Man giebt einem Stein durch Schleifen das Korn, wie für feine Kreidezeichnung, tränkt ihn wiederholt mit einer schwachen und möglichst neutralen Lösung von oxals. Eisenoxyd, so daß dieselbe recht tief in den Stein eindringt. Derselbe lässt sich dann, gegen das Licht geschützt, lange aufbewahren, ohne seine Empfindlichkeit zu verlieren. Am Besten wird der Stein noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt and wenn dieses lange genug gewirkt hat, erscheint schon bei der Herausnahme das Bild in bräunlicher Färbung. Durch Uebergiessen mit einer Lösung von kohlens. Am-

moniak ruft man es kräftiger hervor, wascht dann ab

<sup>(1)</sup> Instit. 1858, 164; Dingl. pol. J. CXXVIII, 369, aus Moigno's Compos 1858, Nr. 26; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 219. Dingl. pol. J. CXXVIII, 870, aus Moigno's Cosmos 1852, I, 897. (8) Dingl. pol. J. CXXIX, 281.

und übergiesst den Stein mit stark verdünnter Oxalsäu um ihn zu ätzen. Alsdann verfährt man nach den wöhnlichen Methoden der Lithographie.

Photographicen auf papier.

Crookes (1) hat eine Methode beschrieben, Licht bilder auf Wachspapier darzustellen, auf deren ausführliche Beschreibung wir hier nicht näher eingehen, da sie eige lich nur eine Abänderung des früher mitgetheilten V fahrens von Legray (2) ist. Das nach Crookes' Angente zubereitete Papier braucht nur 2 Minuten dem Lichte a == 8gesetzt zu werden, und man kann es einige Wochen a bewahren, ehe man es aussetzt oder ehe man das Bild entwickelt.

Photographi-sche Abbil-

Kingsley (3) ist es gelungen, auf möglichst empfin dungen mit lichen Collodionplatten gute photographische Abbildung mikroscop. kleiner Objecte mittelst des Kalklichtmikroscopes zu halten. Er hat das letztere Instrument zu dem genannten Zwecke besonders zusammengesetzt aus vier Linsensyst men, deren erstes die Strahlen der Lichtquelle möglich st vollständig sammelt, während das zweite System sie das Object verdichtet, das dritte als vergrößerndes Ob-wirkt. Aus der der Abhandlung beigegebenen Figur karen man die Stellung und Krümmung der Linsen im Einzeln entnehmen. Um ein Bild von 6 Zoll Durchmesser zu halten, war eine Wirkungszeit von 1 Minute hinreicher Selbst auf Daguerreotypplatten erhielt Kingsley mit sein Mikroscop deutliche Abbildungen in weniger als 6 Minute n. Sonnenlicht wirkte fast momentan. — Das Collodion wur zu dem gedachten Zweck in der Art präparirt, dass zu d er Auflösung von Schiessbaumwolle in Aether Jodkalium gesetzt wurde, worin eine kleine Menge Jodsilber, fer eine kleine Menge von Bromeisen oder von Jod- od-er Bromarsenik gelöst war. Das Bild wurde mittelst salpete

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXX, 201, aus Moigno's Cosmos, 1858, 8 432. — (2) Jahresber. f. 1851, 218. — (3) Phil. Mag. [4] V, 459.

Eisenoxyduls, oder einer Lösung von Pyrogallussäure in Essigsäure und Wasser hervorgerufen, und mittelst unter-\*Chwefligs. Natron fixirt.

Barnard (1) beschreibt eine Methode, wie die beiden Photographidas Stereoscop bestimmten photographischen Bilder für das Btereoscop. deselben Objects gleichzeitig neben einander auf der em-Pandlichen Platte der dunkeln Kammer erhalten werden nnen. Er wendet zu dem gedachten Zwecke zwei neben ander vertical aufgestellte Spiegelplatten an, welche um e verticale Kante, in welcher sie an einander stossen, mit einem Charnier beweglich sind.

J. Campbell (2) hat sich der weiteren Ausbildung von E. Becquerel und Nièpce (3) erfundenen unst der Darstellung farbiger Lichtbilder gewidmet. Er hreibt vor, 1 Theil Kupferchlorid und 1 Theil Eisen-Chlorid, jedes in 3 bis 4 Theilen Wasser zu lösen, die Silberplatte dann als positiven Pol einer Säule, deren negativer Pol durch eine Platinplatte vertreten ist, in jene Lösung tanchen zu lassen. Bei Anwendung von zwei Grove'schen Elementen sei in 2 Minuten die Farbe der Platte in Lila oder Röthlichbraun übergegangen, worauf man sie mit Reenwasser abwaschen und mit größter Sorgfalt über der Weingeistlampe trocknen soll. Die Farbe muß in Kirschroth übergehen, ohne dass man die Temperatur von 100° iberschreitet, weil sich sonst die empfindliche Schichte ablösen würde. Alle diese Operationen können im vollen Tageslicht vorgenommen werden, nur das directe Sonnenlicht muss ausgeschlossen werden. Wenn man nun die Platte in die dunkle Kammer bringt, und als Gegenstand eine von directem Sonnenlicht beleuchtete gemalte Lithoraphie wählt, so werden nach 2 bis 3 Stunden die Farben bemerklich, nach 5 bis 6 Stunden erhält man eine gute Copie.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 348. — (2) Dingl. pol. J. CXXVII, 148, Moigno's Cosmos, 1852, Nr. 32. — (3) Jahresber. f. 1849, 164; £ 1851, 208; f. 1852, 218 u. 215.

Heliochromie.

Hat man aber die Platte vor dem Einbringen in dunkle Kammer in eine schwache Auflösung von Fluornatrium getaucht, so wird nicht nur die Einwirkung Lichtes sehr beschleunigt, sondern die Farben werden ausch Doch ist letzteres, wie Campbell bleibend fixirt. einem späteren Zusatz bemerkt, nur von dem zerstreu ten Tageslichte und auch von diesem nur für eine gewisse Dauer zu verstehen. Unter vielen andern Chlor-, Brownund Fluorverbindungen, welche der genannte Forscher noch als Beschleunigungsmittel versuchte, zeichnet er die Fluorwasserstoffsäure und das chromsaure Chromchlorid Erstere lässt die rothe und blaue Farbe sehr gut gelingen, aber Braun und Schwarz gehen in Roth über. Die Chlorchromsäure ist in dieser Beziehung vorzuziehen, die Platte darf aber nur wenige Secunden in dieselbe getaucht werden Bei Anwendung der Beschleunigungsmittel kommt ein Bild manchmal schon in 1 bis 2 Stunden, gewöhnlich aber ex-st in 3 bis 4 Stunden zu Stande. - Wenn die Lichter der Platte durch zu lange Exposition theilweise gelitten habe so können sie mittelst Ammoniak restaurirt werden. Eine dünne Schicht von farblosem Firnis erhöht den Effect der Farben sehr.

In einer zweiten Mittheilung bemerkt Campbell (1), dass es ihm gelungen sei, den Process der Heliochromie noch weit mehr, als durch die vorher angeführten Mittadurch zu beschleunigen, dass er über die empfindliche Platte während der Exposition einen Strom eines reducirenden Gases, Wasserstoffgas, schweslige Säure, Kohle wasserstoffgas, leitete. Bilder, welche sonst 5 Stunderforderten, kommen unter diesen Umständen in einer hen Stunde zu Stande. Bei Anwendung des letzteren Gaswurden aber die Farben nicht mit demselben Glanze gebildet, wie bei andern Versuchen. Wenn man ausser der Einwirkung der genannten Gase noch das Mittel zu Hüllerstellen gebildet.

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXVIII, 49, aus Moigno's Cosmos, 1853, 3

nimmt, die empfindliche Platte während der Exposition zum positiven Pol einer galvanischen Säule zu machen, so erhalt man Bilder in 4 bis 5 Minuten, deren Zustandekommen sonst eben so viele Stunden erfordert. Die Bilder sind dann unter einer Schicht entwickelt, welche fest und hart ist. wie Email, und einer beträchtlichen Reibung widersteht.

Es ist in einem früheren Berichte (1) mitgetheilt wor- Jodhilder. den, wie Nièpce de Saint Victor die Eigenschaft der Joddämpfe, sich auf den schwarzen Parthieen eines Kupferstichs oder einer Lithographie vorzugsweise zu verdichten, benutzte, um Abdrücke auf mit Stärkekleister getränktem Papier darzustellen. Erst neuerdings ist es Nièpce (2) geslückt, diese Abdrücke, welche früher vergänglicher Natur waren, zu fixiren. Man taucht das Papier oder die Glasplatte, worauf das Jodstärkebild erhalten wurde, in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd; die Zeichnung verschwindet alsdann, indem an die Stelle der Jodstärke nunmehr Jodsilber tritt. Setzt man dann die Platte dem Lichte s, so erleidet das empfindliche Jodsilber eher eine Verderung, als das salpeters. Silberoxyd, womit der vorher weis gebliebene Theil der Platte sich überzogen hat. Man bringt hierauf das Bild mit Gallussäure zum Vorschein und fixirt mit unterschwefligs. Natron.

Weiter bemerkt Nièpce, dass ein geübter Photograph, Bayard, noch eine weitere Anwendung von den Joddämpfen gemacht habe. Er legt den mit Joddämpfen imprägnirten Kupferstich auf eine mit empfindlicher Albuminschichte überzogene Glasplatte und bringt so negative Bilder hervor. Von diesen erhält er dann beliebig viele und zwar sehr gute positive Abdrücke, ohne dass dem ursprünglich angewendeten Stich hierbei irgend Schaden geschieht.

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 231. — (2) Compt. rend. XXXVI, <sup>581</sup>; Instit. 1858, 105; Phil. Mag. [4] V, 388; Dingl. pol. J. CXXVIII, 187; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 215; Sill. Am. J. [2] XVI, 118.

Magnetismus.

Gufaeisen.

Crahay (1) hat mitgetheilt, dass Florimond, Pro-Magnete aus fessor in Löwen, das Gusseisen mit sehr gutem Erfolge anstatt des Stahls zur Anfertigung künstlicher Magnete angewendet habe. Graues Gusseisen soll sich am Besten zu diesem Gebrauche eignen. Es erlange, wie der Stahl, durch Härten Coërcitivkraft, und von dem erreichten Härtegrade hänge die Dauerhaftigkeit des ihm beigebrachten Magnetismus ab. Das Härten müsse aus der Rothglühhitze geschehen, wenn ein kräftiger und bleibender Magnetismus erzielt werden solle. Florimond empfiehlt, den glühenden Stab vor dem Eintauchen in kaltes Wasser mit gepulvertem gelbem Blutlaugensalz zu überstreuen. Der Magnetismus soll bei dieser Behandlung dem Gusseisen viel hart-

Du Moncel hat über die Einwirkung der Magnete auf magnetische Körper, die noch nicht magnetisirt sind (2), ferner über den Kraftverlust, welchen Electromagnete unter gewissen Bedingungen nach wiederholter Benutzung erleiden sollen (3), endlich über die magnetischen Wirkungen der Ströme, je nach der Natur der Säule und der Beschaffenheit des Gewindes (4), Mittheilungen gemacht. Neues für die Leser dieser Berichte hat er nicht gefunden.

näckiger anhaften, als dem gehärteten Stahl.

Dub (5) hat seine Untersuchungen über die Gesetze der Anziehung der Electromagnete (6) fortgesetzt. In einer früheren Abhandlung (7) hatte er Zweifel ausgesprochen gegen die Richtigkeit des von Lenz und Jakobi gegebenen Erfahrungssatzes : dass der in Eisenstäben von gleicher Länge, aber ungleicher Dicke, durch gleiche magnetisirende Kräfte erzeugte Magnetismus dem Durchmesser dieser Stäbe proportional sei. Seine neuesten Versuche sprechen nun ganz entschieden zu Gunsten des von J. Müller (8) auf-

<sup>(1)</sup> Instit. 1853, 379. — (2) Compt. rend. XXXVI, 885. — (3) Compt. rend. XXXVI, 387; Instit. 1853, 74. - (4) Compt. rend. XXXVI, 788; Instit. 1853, 10. 169. — (5) Pogg. Ann. XC, 248. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 225; f. 1851, 225; f. 1850, 202. — (7) Pogg. Ann. LXXXVI, 557. - (8) Fortschritte der Physik I. 498.

gefundenen Gesetzes : dass, soweit man den Stabmagnetis- Electro- magnetisquemus der Stromstärke proportional setzen kann, der durch gleiche Ströme in gleich langen cylindrischen Eisenkernen erzeugte Magnetismus der Quadratwurzel aus dem Stabdurchmesser proportional ist.

In aller Strenge findet übrigens Dub dieses Gesetz nur dann bestätigt, wenn die Drahtwindungen sich dem Eisenkern eng anschließen; wahrscheinlich weil nur in diesem Falle die dem Ende des Kerns nahe liegenden Windungen ihre volle magnetisirende Kraft ausüben können.

Soll die Größe des erzeugten Magnetismus aus den Wirkungen auf eine entfernte kleine Magnetnadel abgeleitet werden, so müssen die Stäbe so weit von der Nadel entfernt aufgestellt sein, dass der Radius des dicksten der unter einander verglichenen Stäbe nur einen geringen Bruchtheil vom Abstande der Nadel beträgt.

Die Tragkraft eines Electromagnets verhält sich betanntlich wie das Quadrat des in seinem Eisenkern entwickelten Magnetismus; da letzterer nun wieder der Wurzel ans dem Durchmesser proportional sein soll, so folgt, dass die Tragkraft verschiedener gleich langer cylindrischer Eisen kerne sich direct wie ihre Dicke verhalten muss. Auch diese Folgerung wurde durch den Versuch bestätigt, sobald our alle, die Wechselwirkung zwischen Magnet und Anker störenden zufälligen Einflüsse entfernt waren.

Als Anker wählte Dub nach dem von Tyndall gegebenen Beispiele (1) eiserne Kugeln. Dieselben waren allemal von gleichem Durchmesser mit dem Eisenkern, und von der Polfläche durch ein Stück Schreibpapier getrennt.

Um die Wirkung hufeisenförmiger Electromagnete auf eine entfernte Magnetnadel zu prüfen, bediente sich Dub (2) desselben Verfahrens, welches früher Koosen (3) bei geraden Stäben angewendet hat. Dabei wurden die Huf-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 223. — (2) Pogg. Ann. XC, 436. — (3) Jahresb. f. 1852, 224.

Electromagnetismus.

eisen so aufgestellt, das ihre Pole in gleiche Höhe i Nadel der Tangentenbussole, und die Verbindungsli Pole in die Richtung von Osten nach Westen vom punkte der Nadel zu liegen kamen.

Es ergab sich, was allerdings vorauszusehen was so lange die Eisenkerne den Sättigungspunkt nicht chatten, der erzeugte Magnetismus dem Strome propeblieb, mochten nun die Pole frei oder mit ihrem bedeckt sein. Auch wurde gefunden, das Eisenke Huseisenform bei vorgelegtem Anker den Sättigung früher erreichen, als wenn der Anker entfernt ist.

Bei ungleicher Dicke der Hufeisen trat dasselb hältnis ein, wie bei geraden Stäben von verschi Durchmessern. Der Magnetismus nahm zu wie die ' aus dem Durchmesser. Die Tragkraft zeigte sic Durchmesser proportional.

Bei einem und demselben Eisenkern, gerade oc bogen, vergrößerte sich die Tragkraft für gleiche m sirende Kräfte des Stroms, je mehr diese in der Nä Pole concentrirt werden konnten (1).

Waren beide Schenkel eines Hufeisens ihrer Länge nach mit den Drahtwindungen umgeben, so sich die Tragkraft unabhängig von dem Abstande, von der Länge der Schenkel. Zu demselben Re waren Müller (2) und Nickles (3) gekommen.

Der zuletzt genannte Physiker hat sich auch meuerten Versuchen beschäftigt, den Electromagnezur Erzeugung von Adhärenz zu benutzen (4).

Electromagnetische Maschine.

Grüel (5) empfiehlt eine electromagnetische Mimit oscillirenden Ankern, die ihre Bewegung mittels Hebels auf eine Treibstange mit Krummzapfen über

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1850, 202. — (2) Neueste Fortschr. I, 531. — (3) Compt. rend. XXXVI, 491; Ann. ch. phys. [3] 2 399. — (4) Arch. ph. nat. XXIV, 5; Instit. 1858, 298. — (8 Ann. LXXXIX, 153.

und so ein Schwungrad in rotirende Bewegung versetzen. Die wesentliche Eigenthümlichkeit dieses Apparates besteht Maschine. darin, dass die Anker sich nicht ganz von ihren Magnetpolen trennen und dass nur diejenige Kraft benutzt wird, womit der Magnet einen schief auf seine Pole aufgesetzten Anker gerade zu richten strebt, so dass die anfängliche Kantenberührung am Ende in den vollständigen Contact der plangeschliffenen Ankerfläche mit dem Magnetpole übergeht, wobei nun jeder Querschnitt des Ankers gleichzeitig eine Winkelbewegung vollführt, die eine gute Hubshöhe mit viel größerer Gleichmäßigkeit der Kraft zuläßt, als wenn der Anker getrennt und aus der Entfernung angezogen worden wäre. Die Maschine wirkt mit zwei hufeisenförmigen Electromagneten, die alternirend zur Thätigkeit kommen und deren Anker so mit einander verbunden sind, dass die Bewegung des einen gleichzeitig die des andern herbeiführt.

Der electrische Strom, welcher eine electromagnetische Maschine treiben soll und während des Ruhezustandes derselben gemessen wurde, vermindert, wie bekannt (1), sogleich seine Stärke, so wie die Maschine in Bewegung kommt. Koosen (2) hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn die Maschine unbelastet geht, d. h. nur die unvermeidlichen Bewegungshindernisse zu überwinden hat, die mit der Tangentenbussole gemessene Stromstärke, bei zunehmender Kraft der Batterie, nur äußerst wenig zunimmt, etwa wie vn oder vn, wenn die Triebkraft um das n sache gesteigert wurde, während die Umdrehungsgeschwindigkeit (immer gleichen Leitungswiderstand vorausgesetzt) sast in demselben Verhältnisse wächst, wie die Triebkraft.

Ist hingegen die Maschine constant belastet, und kann die unvermeidlichen Bewegungshindernisse gegen die hebende Last vernachlässigen, so nimmt die Stromstärke

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 233. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 226; Jahresber. f. 1852, 292.

Electromagnetische Maschine. in etwas größerem, obschon immer noch in sehr geringem Verhältnisse zu, ungefähr wie /n, wenn die Triebkraft um das nfache gesteigert wurde.

Koosen versuchte zur Erläuterung dieses Verhaltens, das man von der während der Umkehrung der Stromesrichtung durch den verschwindenden und im entgegengesetzten Sinne wieder auftretenden Magnetismus der Eisenkerne bewirkten Induction abhängig gemacht hat, eine Theorie aufzustellen. Da diese theoretischen Betrachtungen mit den zur Stütze derselben mitgetheilten Versuchen keineswegs besonders gut übereinstimmen, noch überhaupt bis jetzt genügend entwickelt erscheinen, um die erwähnten Erscheinungen befriedigend daraus ableiten zu können, so mag es vorläufig genügen, auf den Inhalt der Abhandlung hingewiesen zu haben.

Das durch Gaufs begründete erdmagnetische Mes-

<u>=</u>

本

-

\_==

i=

Erdmagnetismus.

bringen.

sungssystem mit dem Magnetometer in seiner doppelten Form als Unifilar- und Bifilar-Magnetometer erstreckte sich bisher, wie bekannt, unmittelbar nur auf die horizontalen Elemente des Erdmagnetismus, Declination und horizontale Intensität. W. Weber (1) hat nun ein Verfahren bekannt Inclination, welches erlaubt, auch die Inclination, und zwar mit Inclination derselben Feinheit wie die horizontalen Elemente, mit dem Magnetometer zu bestimmen. Dieses Verfahren stützt sich auf die Fähigkeit der erdmagnetischen Kraft, in einer bewegten Drahtspirale Inductionsströme von hinlänglicher Stärke hervorbringen zu können, damit dieselben, durch das Multiplicatorgewinde des Unifilar-Magnetometers geleitet, eine meßbare Ablenkung der Magnetometers geleitet, eine meßbare Ablenkung der Magnetometen, bald den horizontalen Theil der Erdkraft für die Induction in Anwendung

Man erhält dadurch zwei Messungen von Ab-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 209; im Ausz. Instit. 1853, 150; Phil. Mag. — [4] VII, 158.

le rakungen, durch deren Vergleichung unmittelbar die Tan-Messung der Inclination mit dem Maggerate des Inclinationsbogens gefunden wird.

Zu diesem Zweck bildet die Inductorspirale mit dem Multiplicator einen einzigen geschlossenen Draht. befinden sich in schicklicher Entfernung von einander (so dass die Magnetometernadel von der Mitte des Multiplicators aus am Orte des Inductors keinen merklichen Einfluss im Vergleiche mit dem Erdmagnetismus ausübt) und hängen durch zwei parallele Stücke Kupferdraht zusammen. Der Inductor ist stellbar, entweder so, dass seine Drehungsaxe vertical steht, oder so, dass sie horizontal und dem magnetischen Meridiane parallel gerichtet ist. In beiden Stellungen kann der Inductor in jedem beliebigen Augenblicke plötzlich im Halbkreis herum gedreht werden, dort um die verticale Axe, hier um die horizontale. Jede solche rasch ausgeführte Drehung des Inductors um 1800 bewirkt die Erregung eines Inductionsstroms und folglich eine Ablenkung der Nadel.

Im einen Falle war Strom und Ablenkung ausschließlich nur durch den horizontalen, im andern nur durch den verticalen Theil der erdmagnetischen Kraft hervorgebracht, Vorausgesetzt, dass die beschriebenen Drehungen im ersteren Falle wirklich genau um eine verticale, im letzteren Falle genau um eine horizontale Axe geschehen.

Bezüglich der näheren Einrichtung dieses Apparates, vie des Details der Messungen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Messungen, welche nach diesem Verfahren wirklich eführt worden sind, gaben für die Inclination zu Göttingen

1852 Aug. 7.; 67° 18' 38".

Nach älteren Bestimmungen von Gaufs betrug dieselbe:

1841 Oct. 8.; 67° 42' 43" 1842 Juni 21.; 67° 39' 39".

Die jährliche mittlere Abnahme für den 10jährigen Zeitm von 1842 bis 1852 beträgt hiernach 2' 9". In dem früheren 36jährigen Zeitraume von 1806 bis 1842 war dieselbe Messeng der 3' 2",3. Die jährliche Abnahme der Inclination in Göttime mit dem Mas- ist also, übereinstimmend mit den an anderen europäisch Orten gemachten Beobachtungen, kleiner geworden.

W. Weber schliesst aus seinen Untersuchungen Talen die Anwendbarkeit des Magnetometers zu Inclinations stimmungen durch Vermittlung der Induction, dass diese Messungen an Präcision auch den durch die sorgfältiges ten Beobachtungen mit den besten bisherigen Inclinatorien wonnenen Resultaten nicht nachstehen; dass dadurch eine große Erleichterung und Vereinfachung für die Ausführung der Messungen gewonnen wird; dass endlich durch Combination einer größeren Auzahl solcher zu allen Tagesund Nachtzeiten anstellbaren Beobachtungen die Bestimmung der Inclination von dem Einflusse der täglichen Variationen unabhängig erhalten werden kann, was für die Erforschung der Säcularvariationen wichtig ist und mit den bisher gebrauchten Instrumenten nicht erreichbar war.

Berechnung

Nach schriftlicher Mittheilung an Sabine hat Kämtz (1) magnatismus. neue Berechnungen für die rechtwinkeligen Coordinaten der erdmagnetischen Kräfte ausgeführt. Der Oeffentlichkeit scheint seine Arbeit noch nicht übergeben worden zu sein.

Störungen -

Younghusband (2) hat die Störungen der magra e-Declination tischen Declination zu St. Helena und am Cap tabellaris ch geordnet, in der Erwartung, dass dadurch die Gesetze deser Erscheinungen hervortreten würden. Er wurde dur ch dieses Verfahren zu der Folgerung geleitet, dass die Zahl und der Umfang der Störungen von der Tagesstunde, 🗸 🖜 der Periode des Jahres und von dem Jahre der Beo-bachtung abhängig sind. Die zuletzt genannte Abhängigk wenn sie sich bestätigt, würde einen neuen Beweis hefe dass in der Größe der magnetischen Veränderungen Das Jahr Erde eine periodische Variation stattfindet (3).

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 67; Instit. 1853, 380. — (2) Instit. 1853, 3 - (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 227; f. 1851, 231.

an beiden Stationen das der geringsten Stö- Störungen leich wie zu Hobarton und Toronto.

aufe des ganzen Jahres, so wie in den Mitteln nen Monate, finden sich an beiden Stationen die Störungen häufiger, als die östlichen. Dasselbe zu Hobarton gefunden. In Toronto hatten umie östlichen Störungen das Uebergewicht.

lie Monate vertheilt zeigte sich, ganz so wie zu die größte Summe der Störungen im Januar, te im Juni, während in Toronto Januar und Juni er Minima sind und die Maxima in den April und fallen. Eine, obschon nicht überall gleich deutsprochene Hinneigung zu den Maxima's zeigte sich stationen zur Zeit der Nachtgleichen.

störungen in den Stunden des Tages übertreffen n diejenigen während der Nacht; in St. Helena iebenfache, auf dem Cap um das 2,6fache. In und Hobarton sind umgekehrt die nächtlichen 1 etwas häufiger, als die des Tages.

egengesetzt den Behauptungen von H. Lion (1), ie Verfinsterungen der Sonne, selbst an Orten, iht sichtbar sind, einen Einfluss auf die Schwinger Magnetnadel haben sollen, beweisen sehr scharfe 1, welche vor, während und nach der Zeit einer mi 1852 und einer am 6. Juni 1853 eingetretenen auf der Pariser Sternwarte unter Arago's Leieführt wurden (2), dass nicht der geringste Grund hme eines solchen Einflusses sich darbietet.

hten über die Abhängigkeit der Veränderungen nation von denen der Temperatur seit der Eist Rowell (3) mitgetheilt.

oni (4) hat darauf aufmerksam gemacht, daß Magnetismus der Gerenstein der Gerenst

. Jahresber. f. 1851, 232; f. 1852, 228. — (2) Compt. rend. 9. 1054 f.; Instit. 1853, 99. — (3) Edinb. Phil. J. LIV, Compt. rend. XXXVII, 229. 966; Instit. 1853, 377. 489.

Magnetismus Lava und die meisten Felsmassen, welche vom Magne angezogen werden, eine bleibende magnetische Polari besitzen, welche jedoch unter der Einwirkung einfack Magnetnadeln oder Stäbe häufig verdeckt wird. Um d selbe nachzuweisen, gebraucht er eine sehr empfindlic astatische Magnetnadel, deren eines Element sehr viel li ger ist, als das andere, und in beträchtlichem Abstan darüber steht. Er hat diesem Apparat den Namen Me netoscop beigelegt. Es hat den Vorzug, dass Felsstücke einem Abstande darauf einwirken, bei welchem eine At derung ihres magnetischen Zustandes, bewirkt unter de Einflusse der Magnetnadel, nicht stattfinden kann.

Faraday (1) hat mittelst einer eigens construirte diamagneti-sches verhal sehr empfindlichen Drehwage und eines mächtigen, v Logeman nach der Vorschrift von Elias angefertigt Stahlmagneten das relativ magnetische oder diamagnetisc Verhalten verschiedener Substanzen bei gleichem Volt bestimmt, indem er an dem Arm der Drehwage aufg hängte Glascylinder in verschiedene Medien tauchen lie oder Glaskugeln mit verschiedenen Gasen oder Flüssigkeit füllte. Die so aufgefundenen quantitativen Verhältnisse se len, wie Faraday bemerkt, nur für Einen Abstand gelt und bei Anwendung anderer Abstände Veränderungen unte worfen sein. Der genannte Forscher findet z. B. bei Ve suchen mit Flintglas, einem andern schweren Glase u Wismuth, dass diese Körper sich gegen Wasser um diamagnetischer verhalten, je größer ihr Abstand vom Ma neten ist. Die Erörterungen des Verfassers, wie sich die mit gegentheiligen Erfahrungen von Plücker vertrage w wie es überhaupt mit dem Verhältniss der magnetisch und diamagnetischen Kräfte zum Abstand sich verhalt

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 218; Pogg. Ann. LXXXVIII, 557; Arch. 1 nat. XXIII, 105.

kommen wir füglich dahin gestellt sein lassen, da diese Fra-Paramagnettgem durch die Untersuchungen von Becquerel (1) und diamagnettsches Verhal-T ndall (2), so wie namentlich von W. Weber (3), dem ten den ten der Esteper. Gebiete des Hypothetischen gänzlich entrückt sind und die veränderte Herrschaft der bekannten Gesetze der Cenkräfte auch bei den Erscheinungen des Diamagnetismus nachgewiesen worden ist.

Tyndall (4) hat allgemeine Betrachtungen über die A hängigkeit physikalischer Erscheinungen, insbesondere aber magnetischer und diamagnetischer Phänomene von der A gregation der Molecüle angestellt. Letztere gründen si h namentlich auf die von Tyndall (5) zum Theil in Gemeinschaft mit Knoblauch nachgewiesenen Thatsachen.

W. Thomson (6) hat theoretische Erörterungen mitgetheilt über die Gleichgewichtslage, welche Körper von ▼ längerter Form im gleichförmigen oder ungleichförmigen regnetischen Felde annehmen. Er behauptet unter Anderm, das sowohl ferro- als diamagnetische Körper von der angedeuteten Form, die letzteren aber nur, insofern nicht magnekrystallinische Wirkungen hinzutreten, die axiale Lage annehmen müssen. Uebrigens liegen uns die Erörterungen Thomson's zu unvollständig vor, um darüber naher ein-Schende Mittheilungen machen zu können.

Matteucci (7) hat gefunden, dass das Wismuth im Diamagnetigeschmolzenen Zustand keine Spur von Diamagnetismus magnetische. mehr zeigt (8). — Ein Tropfen mit dem Knallgasgebläse Seschmolzenen Eisens wurde noch vom Electromagneten angezogen. Matteucci schätzt die Kraft, womit dieses Gemenge von geschmolzenem Eisen und Eisenoxyd ange-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 219. — (2) Jahresber. f. 1851, 259. — (a) Jahresber. f. 1852, 234. — (4) Phil. Mag. [4] V, 303. — (5) Jahresber. 1850, 224; f. 1851, 261. — (6) Arch. ph. nat. XXIV, 260, aus den Mittheil, bei der 22. British association for the advanc, of science. — Compt. rend. XXXVI, 740; Instit. 1853, 177; Arch. ph. nat. XXIII, \* im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 123. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1847 1848, 256.

Diamagneti- zogen wurde, auf Ein Fünfzehnmilliontel derjenigen Kra nagnetische welche auf das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur wir Die gedachten Versuche wurden so ausgeführt, dass geschmolzenen Metalle in einer Höhlung der Einwirku der Pole ausgesetzt wurden, welche am Ende eines als I del schwingenden Stückchens kaustischen Kalkes ans bracht war. - Auf Matteucci's Versuche über die Ae derung der diamagnetischen Kraft nach gewissen Richtung durch Compression, so wie über magnekrystallinische W kung gehen wir hier nicht näher ein. Der genannte Pl siker ist der Ansicht, dass die von ihm beobachteten Pl nomene unmöglich alle aus der von Tyndall (1) entdeckt Ungleichheit der Abstossungskraft je nach der Richtu gegen die Spaltungsflächen erklärt werden können. Do giebt er selbst keine jene Erscheinungen umfassende Theor

> In einer andern Versuchsreihe setzte Matteucci ein Gemenge von Olivenöl und alkoholischer Lösung v Eisenchlorür, Flüssigkeiten von gleichem specifischem G wicht, welche sich in vielen durcheinander schwebend Tropfen mit einander mengen, in einem Glastroge der W kung der Magnetpole aus. Die Tropfen der eisenhaltig Flüssigkeit sammelten sich in einer sphärischen Hülle t die Pole; die Oeltropfen flohen in krummen Bahnen na der äquatorialen Zone und in dieser aus dem magnetisch Felde, die Tropfen der Eisenlösung beschrieben eben solc Bahnen im umgekehrten Sinne. Tropfen von großem Dur messer in der Mitte des magnetischen Feldes verlängert sich in der polaren oder in der äquatorialen Richtung, nachdem sie der magnetischen oder der diamagnetisch Flüssigkeit angehörten. - Aehnliche Erscheinungen bot Gasblasen, welche in einer Flüssigkeit schwebten. Blas von Sauerstoff konnte man die eine oder die andere Ro spielen sehen, je nachdem sie in einer diamagnetischen oc

<sup>(1)</sup> Jahresber, f. 1850, 224; f. 1851, 261. — (2) Compt. re XXXVI, 917; Instit. 1853, 208; Arch. ph. nat. XXIII, 192.

atach schwächer magnetischen Flüssigkeit, oder in einer Diamagnetistærker magnetischen Flüssigkeit schwebten. Eine Eisen-magnetische Versuche. chall orurlösung, in welcher sich Sauerstoff gerade neutral verhielt, enthielt in 1 Cubikcentimeter Lösung 6,3 Milligramme Eisensalz. Wasserstoffblasen erwiesen sich in diese E Lösung noch deutlich diamagnetisch.

Matteucci überzeugte sich, dass die Lösungen von Ezensalzen keine Coërcitivkraft besitzen. Er fand ferner, de S sehr kräftige Pole nicht im Stande sind, die Dichte ura d Zusammensetzung von Eisenlösungen in verschiedenen The eilen der ihrer Wirkung ausgesetzten Masse ungleich gestalten.

Matteucci(1) verbreitet sich ferner über die Erschein ngen, welche gleichartige Gemenge metallischer Theilchen von weniger als The Millimeter Durchmesser mit isolirenden Stanzen im magnetischen Felde zeigen; er beschreibt ferner einige Versuche, welche er zur Constatirung diamagnetischer Polarität angestellt hat.

Die Ansicht Matteucci's (2), dass die Schwingungs-Circularpolaebene eines polarisirten Strahles, welcher ein durch seit- tem Glase. lichen Druck comprimirtes Glas durchdringt, unter der Wirkung des Electromagneten eine stärkere Drehung in einem, als in dem andern Sinne erfahre, ist von Edlund (3) einer kritischen Beleuchtung unterworfen worden. Derselbe Polarisirte einen Strahl durch einen Nikol, liefs ihn dann durch eine Soleil'sche Doppelplatte, ferner durch ein seitlich comprimirtes Glas gehen, und analysirte ihn zuletzt durch einen zweiten Nikol. War letzterer so gestellt, dass die beiden Hälften der Soleil'schen Doppelplatte den empfindlichen Farbenton zeigten, und wurde dann der polarisirende Nikol um einen Winkel α zur Linken gedreht, so mufate man'im Allgemeinen den analysirenden Nikol um

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 303; Instit. 1853, 295; Arch. ph. nat. XXIV, 68. — (2) Jahresber. f. 1850, 212. — (8) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 888.

Circularpola einen Winkel  $\beta$  in gleichem Sinne drehen, damit die beiden comprimir-tem Glase. Hälften der Soleil'schen Platte abermals gleiche Färbung Wurde dagegen der polarisirende Nikol aus seiner Anfangsstellung um den Winkel a zur Rechten gedreht, so war die zur Herstellung der gleichen Färbung erforderliche Drehung y des zweiten Nikols immer von der Drehung  $\beta$  verschieden, so dass  $\alpha - \beta \lesssim \alpha - \gamma$ . Hieraus geht hervor, dass die erforderliche Drehung des analysirenden Nikols nicht nur von der Größe der Drehung der ursprünglichen Schwingungsebene, sondern auch von deren Lage gegen die Richtungen, nach welchen das Glas seine größte und kleinste Dichte hat, abhängt. Es kann also auch nach jener Drehung des Analysators die wirkliche Drehung der Schwingungsebene nicht bemessen werden.

Electrici.

Nach Mittheilungen Volpicelli's (1) in Rom an Nene Quelle Arago, sowie nach anderen Berichten (2), hat Palagi in Bologna die nach der Hand von Volpicelli bestätigte Beobachtung gemacht, dass ein beliebiger isolirter Körper durch alleinige Veränderung des Platzes negative oder positive electrische Spannung annehmen kann, je nachdem er einem andern, nicht isolirten Körper, z. B. dem Boden genähert, oder von demselben entfernt wird. Am besten sollen die Versuche in einem offenen Raume und in freier Luft gelingen. Diese Nachricht gab Veranlassung zu wissenschaftlichen Erörterungen zwischen verschiedenen Gelehrten, so wie zu Wiederholungen und Abänderungen des Versuchs, ohne dass dadurch bis jetzt die Ursache der Erscheinung vollständig aufgeklärt werden konnte. De la Rive (3) betrachtet dieselbe als eine Wirkung des verthei-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1042; Instit. 1853, 294; Arch. ph. nat. XXIII, 382. - (2) Aus Gazetta Medica Italiana III, Sect II in Arch. ph. nat. XXIII, 286. — (3) Arch. ph. nat. XXIV, 71.

lenden Einflusses der Luftelectricität, eines Einflusses, der Neue Quelle der Electricität bekanntlich stets stattfindet, wenn ein Leiter in der freien ut (durch Bewegung). Atmosphäre gehoben oder gesenkt wird; er erinnert zur Unterstützung seiner Ansicht an die Versuche Peltier's (1) über die Ursachen der Luftelectricität und über die Mittel, dieselbe wahrzunehmen. Dem entgegen steht jedoch, wie Soret (2) hervorhob, dass das von Palagi und Volpicelli beobachtete Vertheilungsphänomen auch bei horizontaler wechselseitiger Annäherung oder Entfernung zweier Körper eintritt. Auch versicherte Volpicelli (3) in einer spätern Notiz, dass es ihm gelungen sei, sowohl mit der bei horizontaler Annäherung, sowie mit der durch horizontale Entfernung erzeugten Electricität Flaschen zu laden und Entladungen mit Lichtentwickelung zu bewirken. Die Ladung bei Annäherung war übrigens entgegengesetzt derjenigen durch Entfernung. Er will ferner gefunden haben, das selbst vollkommen isolirte Körper, einander genähert, eine electrische Spannung annehmen, und zwar beide dieselbe; während sie, von einander entfernt, beide die entgegengesetzte entwickeln.

Laborde (4) hat die Versuche Palagi's ebenfalls wiederholt und im Allgemeinen bestätigt, betrachtet aber die Resultate derselben als abhängig von der negativen Electricität der Erde. Secchi (5) hält diese Versuche, so weit sie bekannt sind, zum Theil noch nicht als ganz entscheidend, zum Theil von ähnlicher Natur wie diejenigen, welche Peltier studirt hat. Als entscheidend nach seiner Ansicht für die Frage einer Electricitätsentwickelung durch Bewegung in horizontaler Richtung erwähnt Secchi (6), dass Serpieri in Urbino ein großes Pendel ganz in der Nähe eines sehr empfindlichen Electrometers schwingen liefs, dass aber weder bei der Annäherung noch bei der

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] IV, 385. — (2) Arch. ph. nat. XXIV, 175. - (8) Arch. ph. nat. XXIV, 377. - (4) Arch. ph. nat. XXIV, 275. -(5) Arch. ph. nat. XXIV, 276. — (6) Instit. 1854, 77.

Entfernung des Pendels von dem Knopfe des Electroscop dieses irgend eine Anzeige von Electricität gab.

Reibungselectricität. Gelegentlich seiner Untersuchungen über eine net Electricitätsquelle hat Volpicelli (1) bemerkt, dass Isolatoren, wie Glas, Harz, Schwefel, wenn sie durch Reiben seiner Seite electrisch werden, an der andern Seite den en gegengesetzten electrischen Zustand annehmen. Die Thasache ist richtig, übrigens längst bekannt (2).

Ch. Brame (3) empfiehlt zum Bestreichen der Reil zeuge der Electrisirmaschine ein Amalgam, bestehend at einer Legirung von 8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn, zusan mengeschmolzen mit 7 bis 8 Quecksilber. Dieses Amalga wird wie gewöhnlich mit etwas Fett auf dem Reibkisse ausgebreitet; doch soll letzteres zuvor mit etwas Musivgol bestrichen werden.

Seyffer (4) hat eine kleine Hydroelectrisirmaschin beschrieben, bei welcher ein gewöhnlicher Papin'sche Topf als Dampferzeuger dient. Derselbe ist abgeleite während die mit dem Dampf ausströmende Electricität wigewöhnlich mittelst eines Drahtgitters aufgefangen wird Dafs man auf diese Weise aus dem aus einem belieb gen Dampfkessel unter sehr starker Spannung ausströmer den Dampfe positive Electricität in sehr reichlicher Mengaufsammeln könne, hat schon vor einigen Jahren Schwer auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden gezeig

Bourbouze (5) ist der Meinung, dass freie Electricität auf der innern Oberfläche einer hohlen Kugel eben sigut als auf der äussern ausgebreitet sein könne. Die Gründ für diese Ansicht hat er der Pariser Academie der Wisserschaften zur Prüfung übergeben.

Electrische Anziehung und Abstofsung. J. Srtsczek in Pesth (6) hat die folgende Ersche

Compt. rend. XXXVIII, 351; Instit. 1854, 85. — (2) Vgl. An
 Ch. Pharm. XLI, 182. — (3) Instit. 1853, 244. — (4) Pogg. Ann. X
 576. — (5) Compt. rend. XXXVI, 616; Arch. ph. nat. XXIII, 68; Instit. 1853, 114. — (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 493.

Flasche werde mehreren auf reinem Papier liegenden Goldblattstückchen von etwa 6 bis 12 Linien Länge auf 1 bis 1½ Linien Breite genähert. Es beginnt sogleich, wie bekannt, ein Hüpfen der Blättchen, aber bald wird das eine oder das andere sich gegen den Knopf der Flasche bewegen, ohne diesen noch berührt zu haben in einer gewissen, manchmal zwei Zoll betragenden Entfernung plötzlich stehen bleiben, frei in der Luft schweben und nicht selten um den Knopf der Flasche sich bewegen, auch gleichzeitig um die eigene Axe rotiren, oder doch ein Bestreben dazu äußern. — Dieses Phänomen ist, wie Poggendorff bemerkt, bereits im Jahre 1749 von Franklin am Conductor der Maschine beobachtet und auch von ihm erklärt worden. — Riefs (1) giebt dazu die folgenden, aus Frank-

lich stehen bleiben, frei in der Luft schweben und nicht selten um den Knopf der Flasche sich bewegen, auch gleichzeitig um die eigene Axe rotiren, oder doch ein Bestreben dazu äussern. – Dieses Phänomen ist, wie Poggendorff bemerkt, bereits im Jahre 1749 von Franklin am Conductor der Maschine beobachtet und auch von ihm erklärt Worden. - Riefs(1) giebt dazu die folgenden, aus Franklin's Schriften entlehnten Erläuterungen: Ein Goldblattstreifen, an seinen Enden verschieden zugespitzt und mit dem stumpferen Ende dem Conductor genähert, fliegt darauf zu, bleibt aber in einiger Entfernung schweben, weil der an der stumpfen Spitze erzeugte electrische Wind den Streifen Zurücktreibt, während der an der schärferen Spitze auftretende Wind und die electrische Anziehung ihn gegen den Conductor treiben. Eine an der Seite des Streifens befindliche Spitze muss die Axendrehung des Streifens zur Folge haben. W. Thomson (2) hat sich mit mathematischen Unter-

W. Thomson (2) hat sich mit mathematischen Unterschungen über die wechselseitige Anziehung oder Abstofsung electrisirter kugelförmiger Leiter beschäftigt, welche bier keinen Auszug erlauben.

Gaugain (3) hat die Empfindlichkeit eines von ihm condensator.

benutzten condensirenden Electroscops durch Verbindung
eines größeren mit einem kleineren Condensator zu ver-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 164. — (2) Phil. Mag. [4] V, 287; VI, Arch. ph. nat. XXIV, 178. — (3) Compt. rend. XXXVI, 1084; 1858. 219.

condensator mehren gesucht. Für den letzteren soll nämlich die Condensatorplatte des ersteren als Electricitätsquelle dienen.

Er empfiehlt diese Einrichtung, welche er für neu hält.

Dieselbe ist nach Pfaff (1) zuerst von John Read und Cuthberson angewendet worden.

Kohlrausch (2) hat einen Condensator mit vertical stehenden Platten beschrieben, welchen er als sehr bequem und, so weit es die Uebereinstimmung in den Messungen betrifft, als vollkommen sicher im Gebrauche empfiehlt. Die Einrichtung desselben läßt sich ohne Zeichnung nicht verständlich machen.

Electro-

Unter dem Namen Sinus-Electrometer rausch (3) ein electrisches Messinstrument beschrieben, welches er zu dem Zwecke construirt hat, die allmäligen Aenderungen in der Ladung eines mit ihm verbundenen electrisirten Körpers zu beobachten. Dasselbe hat principiell die meiste Aehnlichkeit mit dem Peltier'schen Electrometer. Bei Letzterem trägt bekanntlich ein fester horizontaler, im magnetischen Meridian stehender Kupferarms in der Mitte eine kleine Stahlpfanne, auf welche eine leichtemit einem kleinen Magneten versehene Kupfernadel mittelst einer Spitze gesetzt wird. Indem Kupferarm und Kupfernadel gleichzeitig Electricität empfangen, stoßen sie einandez ab, und die verschiedenen Winkel, zu denen hierdurch bei verschiedenen Ladungen die Nadel abgelenkt wird, geben durch ihre Sinusse unmittelbar das Verhältniss der abstossenden Kräfte. Auf das Größenverhältnis der Ladungers lässt sich daraus gleichwohl nicht mit Genauigkeit schließenweil die Vertheilungsart der Electricität auf Arm und Nadel für jede Winkelöffnung eine andere wird. Könnte dieses Winkel, in welchem sich beide durchkreuzen, bei allen Ablenkungen, welche die Nadel erfährt, derselbe bleiben, sc würden die abstossenden Kräfte genau den Quadraten des

<sup>(1)</sup> Gehler's phys. Wört. neue Bearb., II, 280. — (2) Pogg. Anne LXXXVIII, 464. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 497.

Ladungen proportional sein, die Sinusse der Ablenkungsbögen müssten folglich das Verhältnis der Quadrate der Ladungen ausdrücken.

Electro.

Um nun diese Bedingung zu erreichen, hat Kohlrausch den Kupferarm, der bei dem Peltier'schen Instrumente feststeht, in der Horizontalebene um seinen Mittelpunct, wo er die Magnetnadel trägt, drehbar gemacht. Indem man denselben der bereits abgestossenen Nadel nachrückt, und dadurch den zwischen beiden gebildeten Winkel verkleinern sucht, weicht die Nadel noch weiter aus; da aber die Kraft, mit welcher der Erdmagnetismus sie zurückzuführen sucht, mit dem Sinus des Ablenkungsbogens wächst, so kann endlich eine Lage eintreten, wobei für einen im Voraus bestimmten Kreuzungswinkel von Arm und Nadel die zurückführende Kraft des Erdmagnetismus sich mit der electrischen Abstossung ins Gleichgewicht stellt. Ein solcher Zustand muss immer eintreten, so lange die electrische Abstossung nicht größer ist, als das ganze magnetische Drehungsmoment der Nadel.

Die nähere Beschreibung des nach diesen Principien ausgeführten Instrumentes lässt sich ohne Zeichnung nicht Verstehen, daher wir uns begnügen müssen, auf die Abhandlung zu verweisen.

Für die Theorie des Dellmann'schen Electrometers hat Röber (1) den mathematischen Ausdruck gesucht.

Vor mehreren Jahren hat Romershausen (2) die Luft-Zeichnungen begleitete ausführliche Beschreibung eines feststehenden Apparates zur Beobachtung der atmosphäri-Chen Electricität gegeben, der das Eigenthümliche bietet, dats die in die Luft emporragende Auffangstange am Sersten, wohl isolirten Ende mit einer großen Zahl aus feinstem Platindraht gebildeten Spitzen und außerdem noch einem 5 Zoll weiten, mit Spitzen besetzten Metallringe

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 288. — (2) Pogg. Ann. LXIX, 71.

Luftelectricit**ä**1 umgeben ist. Jetzt (1) hat Romershausen einige Abänderungen in der Drahtleitung dieses Apparates beschrieben, die theils zum Zwecke vollkommenerer Isolirung dienen, theils vor allzustarken electrischen Ansammlungen schützen sollen. Die von ihm benutzten Electrometer, welchen das Princip der Drehwage zu Grunde liegt und die ebenfalls sehr ausführlich beschrieben sind, bieten nichts Besonderes.

Dellmann (2) bestätigt eine Behauptung, welche Duprez in einer von der Brüsseler Academie im Jahre 1844 gekrönten Preisschrift »sur l'électricité de l'aira zu rechtfertigen gesucht hat, dass alle feststehende Apparate, wie z. B. der vorhererwähnte von Romershausen, wegen Mangelhaftigkeit der Isolirung niemals die Garantie gewähren, dass sie den wahren electrischen Zustand der Auch macht er denselben den Atmosphäre angeben. Vorwurf, dass sie sich zu langsam laden, daher öfter einen electrischen Zustand der Luft andeuten können, welcher quantitativ und qualitativ längst nicht mehr vorhanden ist; endlich, dass sie den electrischen Zustand der den Sammelapparat umgebenden Luftschicht nicht rein angeben, sondern gemischt mit der Einwirkung auf den zum Messinstrumente führenden Leiter.

Das Beobachtungsverfahren mit beweglichen Apparaten besteht bekanntlich darin, dass entweder das Electrometer selbst oder eine gut isolirte Metallkugel zu einer je nach den Umständen mehr oder weniger bedeutenden Höhe über den Beobachtungsort in der freien Luft gehoben, dort einen Augenblick ableitend mit der Erde in Verbindung gesetzt, dann isolirt wieder heruntergelassen wird. Während die Kugel sich an dem oberen Standorte befindet, wird durch den vertheilenden Einfluss der Luftelectricität das ungleichartige Fluidum (der Kugel) gebunden, das gleichartige abgestossen und im Augenblicke der ableitenden Berührung in den Boden getrieben. Die am oberen Standorte gebun-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 571. - (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 258.

Luftlectricität.

dene Electricität ist am unteren wieder frei geworden und kann mit dem Electrometer geprüft werden. Da während des Herunterbringens Zeit verfliesst, so ist es einleuchtend. dass auch hierbei ein Electricitätsverlust stattfindet, der, je rach der Feuchtigkeitsbeschaffenheit der Luft, für gleiche Mengen gesammelter Electricität sehr veränderlich sein Lann. Dellmann sucht jedoch wahrscheinlich zu machen. <∃afs diese Verluste bei hinlänglicher Uebung im Experiementiren und richtiger Behandlung des Apparates nicht in Betracht kommen. Die Messungen vollführt er mit dem wach ihm benannten Electrometer, dessen Umwandlung in ein Messinstrument man, wie bekannt, hauptsächlich Kohlrausch zu verdanken hat. Um die Messungen an verschiedenen Orten unter einander vergleichbar zu machen, schlägt Dellmann vor, dieselben auf eine allgemein geltende Einheit zu beziehen. Er selbst benutzt als Einheit clie Spannung eines constanten Zink-Kupfer-Elementes.

Hankel (1) hat das von ihm abgeänderte und zu einem wirklichen Messwerkzeuge erhobene Säulenelectroscop (2) zur Messung der atmosphärischen Electricität eingerichtet. Die zu diesem Zwecke getroffenen Veränderungen beziehen sich wesentlich nur auf die Dimensionen des Apparats, der einen kleineren Umfang erhalten, leichter tragbar werden und mehr gegen zufällige äußere Einwirkungen geschützt werden sollte. Die Messung der Luftelectricität geschieht auf die Weise, dass man einen oben verschlossenen, unten offenen Blechcylinder über den Conductor, der das Goldblatt trägt, setzt, denselben, während er bedeckt ist, ableitet, und dann den Cylinder wieder Hierdurch entsteht, in Folge des vertheilenden abhebt. Einflusses der in der Atmosphäre enthaltenen Electricität auf den Conductor, ein Ausschlag auf das Goldblättchen, der sich durch das Ocularmikrometer des Mikroscops genau Beim Bedecken des Conductors mit dem messen läfst.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 576. — (2) Jahresber. f. 1851, 267.

Luftelectricität. Blechcylinder kehrt das Goldblättchen wieder an sein Stelle zurück. Bei der Empfindlichkeit des Instrumente bedarf es keines langen Conductors; eine Länge von bis 3 Zoll genügt, ja selbst weniger, je nach dem Abstand der Polplatten und der Kraft der angewandten Säuk Jede einzelne Messung erfordert nur eine kurze Zeit, un es lassen sich daher selbst sehr schnell eintretende Aende rungen in der Stärke und Art der Electricität ohne all Schwierigkeit verfolgen.

Durch mehrere Reihen von Beobachtungen, welch Hankel mit diesem Instrumente ausführte, hat er sich vo der Brauchbarkeit desselben, selbst auf Reisen, überzeug Auch theilt er eine Methode mit, um Messungen, die m Säulen von ungleicher Stärke angestellt worden sind, at einander zu reduciren, weil man nicht darauf rechne könne, dass die von ihm ausschliesslich benutzten nasse Säulen ihre Stärke längere Zeit unverändert beibehalte Diese Methode, welche darin besteht, die augenblicklich electrische Spannung an den Polen mit dem Instrumen selbst zu prüfen, indem man abwechselnd den einen ur andern mit dem Conductor des Goldblättchens in Verbi dung setzt, liesse sich, wie es scheint, eben so wohl auch b der trocknen Säule anwenden, vorausgesetzt nur, dass dere Mitte als Nullpunkt der Spannung in dauernder Ableitun erhalten wird. Ist diess aber der Fall, so forscht man ve geblich nach dem Grunde, warum die so veränderlick nasse Säule der ungleich haltbareren trocknen vorgezoge worden ist.

Nach dem mittleren Resultate 18 jähriger Beobachtunge zu Brüssel, welche Quetelet (1) mitgetheilt hat, ist de Normalzustand der Luftelectricität positiv, aber in sel wechselndem Grade der Stärke. Das Maximum im Janus verhält sich zum Minimum im Juni wie 13:1 (2).

Nach einjährigen Beobachtungen zu Kreuznach, welch

<sup>(1)</sup> Instit. 1853, 89. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 258.

täglich dreimal, Morgens 6 Uhr, Nachmittags 2 Uhr, Abends 10 Uhr ausgeführt wurden, findet Dellmann (1) das Minimum im Mai, das Maximum im December, beide verhalten sich wie 1:2. Nimmt man die Nachmittagsbeobachtungen allein, so fallen Minimum und Maximum zwar in dieselben Monate, wie vorher, verhalten sich aber wie 2:7.

Kohlrausch (2) hat mit dem von ihm verbesserten Berührungealectricität. Condensator seine Versuche über die electrischen Differenzen der Metalle wiederholt und sich überzeugt, dass mehrere seiner früheren Angaben (3) in Folge oberflächlicher Oxydation der Platten mit Fehlern behaftet worden waren. Wir hatten auf diesen Umstand schon damals als auf die wahrscheinlichste Ursache hingewiesen, warum zwischen Platin und Zink einerseits, und zwischen Kupfer und Zink andererseits, fast gleiche electrische Differenzen gefunden worden waren, und können auch jetzt noch nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass die von Kohlrausch angewendete Methode, trotz aller Umsicht und Sorgfalt des Experimentators, geeignet sei, das genaue Mass des electrischen Gegensatzes der Metalle festzustellen.

Lamont (4) hat für seine Zwecke ein Galvanometer Neues Galconstruirt, bei welchem er, wie es scheint, die Vorzüge des Magnetometers mit denen der Tangentenbussole zu verbinden bemüht war. Eine kurze, 6 Linien lange Magnetnadel, welche an einem Coconfaden aufgehängt ist, trägt einen Spiegel, und ihre Ablenkungen werden, ähnlich wie bei dem Magnetometer, mittelst Fernrohr und Scale gemes-Anf beiden Seiten der Nadel, und zwar in der durch ihren Mittelpunkt gehenden und auf ihrem Meridian senkrechten Linie, befinden sich zwei verschiebbare Ringe, durch welche der Strom fliesst (übrigens nicht, wie Lamont wohl nur aus Versehen bemerkt hat, durch beide in entgegen-

Pogg. Ann. LXXXIX, 277. - (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 470. Jahresber. f. 1851, 275. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 230.

Neuro Gal- gesetzter Richtung, weil sonst ihre Wirkungen sich w selseitig aufheben müssten). Durch die Verschiebba der Ringe ist bezweckt, das Messen electrischer Ström sehr weitem Spielraume der Stärke zu gestatten. Die ' züge dieses Instrumentes werden erst beim Gebrauche vorleuchten können. Jetzt lässt sich nur so viel überse dass Messungen von der Schärfe der magnetometris nicht beabsichtigt sind, weil das Aufhängesystem hi nicht vollkommen genug ist. Für Messungen, welche 1 absolute Genauigkeit in Anspruch nehmen und deren nicht bedürfen, wie z. B. die Messungen der niemals kommen beständigen galvanischen Ströme, bietet die ' gentenbussole von Weber jedenfalls eine viel grö Bequemlichkeit. Uebrigens kann man auch bei diesem strumente Ring und Nadel zu einander verschiebbar mac Wirklich ist dieses Hülfsmittel schon von Weber s und nachher auch von anderen Physikern angewe worden.

Tangenten-

Gaugain (1) hat die Beobachtung gemacht, wenn ein kreisförmiger, vom electrischen Strome durch sener Ring, dessen Ebene mit der des Meridians zusamt fällt, auf eine in der Axe des Rings aufgehängte Mac nadel wirkt, die Tangente des Ablenkungsbogens der N der Stromstärke dann am genauesten proportional ist, v der Mittelpunkt der Nadel nicht mit dem Mittelpunkt Rings zusammenfällt, sondern mit einem anderen Pu der Axe, dessen Abstand von der Mitte dem vierten T des Ringdurchmessers gleichkommt.

Bravais (2) hat dann nachgewiesen, dass dieses sultat fast genau mit dem übereinstimmt, welches auf Wege der Rechnung gefunden wird, vorausgesetzt.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XLI, 66; Compt. rend. XXXVI, 191; Instit. 34; Arch. ph. nat. XXII, 159; Pogg. Ann. LXXXVIII, 442. — (2) C rend. XXXVI, 193; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 301; Pogg. LXXXVIII, 446.

die Länge der Magnetaxe der Nadel nicht mehr als } von Tangentenbussole. dem Ringdurchmesser beträgt.

Die Tangentenbussole hat, verglichen mit der Sinusbussole, bekanntlich darin einen Vorzug, dass die Anzeigen des letzteren Instrumentes sich auf einen verhältnismäsig viel geringeren Umfang der Stromstärken erstrecken und überdiess sich nicht unmittelbar ablesen lassen, sondern stets die Anstellung eines Versuchs erfordern, was in häufigen Fällen die Messung erschwert. Für electrische Ströme von sehr geringer Stärke, z. B. für die durch Reibung entwickelten, waren die bisher gebräuchlichen Tangentenbussolen nicht empfindlich genug, denn bei diesen Instrumenten ist das astatische Nadelsystem nicht anwendbar, und die kreisförmigen Windungen, welche die Bedingung erfüllen müssen, das ihr Durchmesser wenigstens das Fünffache von der Länge der Nadel beträgt, waren zu weit von der letzteren entfernt.

Um den Grundbedingungen des Instrumentes zu genügen und doch zugleich eine möglichst große Empfindlichkeit zu gewinnen, hat Buff (1) die Länge der im Mittel punkte der Windungen schwingenden Nadel auf 5mm beschränkt, wodurch es möglich wurde, dem hohlen Kupfer-Cylinder, um welchen die Windungen gelegt sind, den geringen Durchmesser von nur 25mm zu geben. Um bei der Kleinheit der Nadel ihre Ablenkungen gleichwohl mit Sicherheit ablesen zu können, trägt dieselbe ausserhalb des Gewindes einen Zeiger von viel größerer Länge, der um den Mittelpunkt eines Theilkreises von 137mm,5 Durchmesser \*Chwingt. Da man nicht erwarten kann, dass die Richtung dieses Zeigers mit der Magnetaxe der Nadel genau parallel liteft, so muss man die Abweichung durch Vorversuche bestimmen und bei der Stellung des Instrumentes darauf Rücksicht nehmen. Indessen lässt sich zeigen, dass Abeichungen, welche einige Grade nicht übersteigen, unbe-

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 1.

Tangentenbussole. achtet bleiben dürfen, vorausgesetzt nur, dass die Ablkungen stets auf beiden Seiten gemessen werden und n dann das arithmetische Mittel nimmt. — Das Multiplicat gewinde besteht aus einer sehr großen Anzahl Windung eines sehr dünnen Kupferdrahts. Die Gestalt des Multicators ist so berechnet, dass die gewählte Drahtmasse Maximum ihrer Wirkung hervorbringen muss.

Es ist eine noch ungelöste Aufgabe, ein Galvanome so einzurichten, dass Ströme aller Stärken gleich sicher da gemessen werden können. Häufig wird es daher wünsche werth und selbst nothwendig, die Anzeigen verschiede Instrumente auf ein gemeinschaftliches Mass zurückzufüh Bei galvanischen Strömen bietet sich nun hierzu als sehr bequemes Hülfsmittel, welches zugleich eine sehr gre Genauigkeit zulässt, die electrolytische Kraft dieser Strö Für die vorher erwähnte Tangentenbussole mit lang Multiplicatordrahte wurde gefunden, dass ein Strom, der Nadel um 45° ablenkt, zur Ausscheidung von 1 Millig Wasserstoff aus Wasser, oder 108,3 Milligrm. Silber neutralem salpeters. Silber, 1505790 Secunden brau Wenn man nun dieselbe Untersuchung bei einem ande Instrumente ausführt, so ergiebt sich das Verhältniss Empfindlichkeit beider Werkzeuge aus dem umgekehr der Zeiten, welche erfordert werden, um jedesmal 1 Millig Wasserstoff oder dessen Aequivalent in Silber auszuscheit

Stromregulator. G. Gore (1) empfiehlt als Mittel zur Regulirung Stärke electrischer Ströme eine von ihm ersonnene Frichtung, die im Wesentlichen darin besteht, zwei oder a Körper von sehr ungleicher Leitfähigkeit in fein gepultem Zustande und in verschiedenen Parthieen so zu dur mengen, dass dadurch Gemenge von stusenweise abn mender Leitfähigkeit entstehen. Jeder Hausen wird mitt Schellacksirnis zu einem Teige geknetet, dann die ezelnen Hausen, noch weich, in der Reihenfolge ihrer

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 309.

nehmenden Leitfähigkeit und in geeigneter Form so auf suomeinander gepresst, dass nach der Erhärtung ein glatter Stab oder Cylinder gebildet wird, dessen Leitfähigkeit vom einen zu dem andern Ende hin abnimmt. Führt nun der eine Pol einer electrischen Kette zu dem gutleitenden Ende, während das andere Polende auf der Fläche des Stabs bei mäßig federndem Druck sich hin und her bewegen läßt. so ist nach Gore's Erfahrungen ein Mittel gegeben, die mannichfaltigsten Stromstärken festzuhalten.

Du Moncel (1) hat der Pariser Academie eine Ein- Galvanische richtung vorgelegt, welche den Zweck erfüllen soll, eine constante Batterie von 4 Elementen in jedem Augenblick zur Verfügung zu haben, ohne dass sie sich zur Zeit des Nichtgebrauchs abnützen kann. Einem wesentlichen Bedürfnisse kann durch eine solche Anordnung, selbst wenn sich als brauchbar bewähren sollte, nicht abgeholfen werden, indem eine Kette von 4 Elementen sich in weniger als 4 Minuten leicht zusammenstellen lässt.

Guignet (2) hat geglaubt, den Gebrauch der Salpetersaure in der Bunsen'schen Kette durch ein Gemenge von gröblichem Braunsteinpulver mit Schwefelsäure ersetzen w können. Leroux (3) hat dagegen gefunden, dass diese Zusammensetzung bei gewöhnlicher Temperatur ganz unbrauchbar ist und nur dann ein einigermaßen brauchbares Resultat liefern kann, wenn die Temperatur des Gemenges auf 60 bis 75° C. erwärmt wird. Noch empfehlenswerther findet er übrigens die längst bekannte Vorschrift (4), anstatt der reinen Salpetersäure ein Gemenge derselben mit Schwefelsäure anzuwenden. – In einer späteren Notiz (5) empfiehlt Leroux ein Gemenge von Braunstein mit Salz-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 713; Instit. 1853, 373; Arch. ph. nat. N. 872. — (2) Compt. rend. XXXVII, 174; Arch. ph. nat. XXIV. (8) Compt. rend. XXXVII, 855; Instit. 1853, 293; Arch. ph. nat. XIV. 74; Phil. Mag. [4] VI, 388. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 277. - (5) Compt. rend. XXXVII, 588; Instit. 1853, 350.

säure. Die Stromstärke nimmt aber bald ab, weil sich d Braunsteinpulver zu Boden setzt.

Galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten. Raoult (1) hat Versuche über die galvanische Uebs führung der Flüssigkeiten, welche Bestandtheile einer ektrischen Kette bilden, angestellt. Die früheren Beobattungen, insbesondere die Untersuchungen Wiedeman über die Gesetze dieser eigenthümlichen Bewegung (2), welchem Verfasser unbekannt geblieben zu sein scheinen, andadurch weder bereichert, noch vervollständigt worden.

Polarisation.

Nach einer älteren Untersuchung von Lenz und ! weljew (3) soll das Platin durch Chlor keine Polarisat erfahren. Nun hatte aber Beetz bei seinen Untersucht gen über die Gaskette (4) gefunden, dass gasförmiges Ch bei der Berührung mit Platin eine ziemlich starke elect motorische Kraft ausübt, woraus auch auf eine entsp chende Stärke der Polarisation geschlossen werden dur Beetz sah sich hierdurch veranlasst, eigene Versuche ül die Polarisation des Platins durch Chlor anzustellen (5). diesem Zwecke wurden verschiedene Wege eingeschlag Platinstreisen, die in reine Salzsäure tauchten, wurc durch eine Grove'sche Kette von genügender und kannter Kraft bis zum Maximum polarisirt; die hierdurch e tretende Verminderung der anfänglichen Kraft gab die Sum der Polarisationen des Platins durch Chlor und durch W serstoff. Dieselbe constante Kette von bekannter Kraft wu mit einer galvanischen Combination: Zink, verdünnte Schw felsäure, concentrirte Salzsäure, Platin, deren electromo rische Kraft ebenfalls im Voraus, und zwar nach der Co pensationsmethode (6), ermittelt worden war, so verbund daß sich an dem in Salzsäure eintauchenden Platin Wass stoff absetzen musste; die eingetretene Kraftverminderu

Compt. rend. XXXVI, 826; Arch. ph. nat. XXIII, 179.
 Jahresber. f. 1852, 266; auch Arch. ph. nat. XXIII, 184. — (8) Po Ann. LXVII, 497. — (4) Jahresber. f. 1849, 202. — (5) Pogg. A XC, 42. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 308.

zeigte in diesem Falle unmittelbar die Größe der Polari-Polarisation. sation des Platins durch Wasserstoff, aus Salzsäure entwickelt; die so gefundene Zahl von obiger Summe abgezogen, bestimmte die electrische Polarisation des Platins durch Chlor. Endlich wurde die Combination Platin, Salzsaure, Kupfervitriol, Kupfer, deren Kraft wie vorher durch Compensation gemessen war, mit der Grove'schen Kette verbunden, in der Art jedoch, dass sich jetzt Chlor an dem Platin absetzen musste; nachdem die Polarisation wieder ihr Maximum erreicht hatte, gab der gefundene Werth derselben unmittelbar die Größe der Erregung des Platins durch Chlor. In andern Versuchsreihen wurde die Salzsäure durch andere Chlorverbindungen, wie Chlorkalium, Chlornatrium ersetzt. Die nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Zahlen zeigten eine befriedigende Uebereinstimmung. Auf demselben Wege ist dann die Polarisation des Platins durch Brom und Jod bestimmt worden. Damit man von den Zahlen in der folgenden Tafel eine ganz richtige Vorstellung erhalten kann, muss noch bemerkt werden, dass die Kraft der Grove'schen Kette durch die Zahl 37,26 ausgedrückt ist. Die mit "Electromotorische Kraft" überschriebene Spalte enthält die aus Beobachtungen mit Gasketten abgeleitete Kraft derselben Körper und auf dasselbe Mass reducirt.

	Polarisation	Electromotorische Kraft
Jod	3,59	3,36
Brom	6,89	6,96
Chlor	10.58	10,10
Wasserstoff .	19.08	17,89
Chlor-Wasserstoff	28.83	27,99.

Nicklès (1) hat Drähte von reinem Nickel und reinem Passivität.

Kobalt dadurch dauerhaft passiv gemacht, dass er sie in der Spiritusslamme bis zur oberslächlichen Oxydation er-

18

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVIII, 284; Instit. 1853, 278; J. pharm. [3] X V, 206; Arch. ph. nat. XXIV, 79; Phil. Mag. [4] VI, 454; Pogg. N. XC, 351; J. pr. Chem. LXI, 185; Sill. Am. J. [2] XVI, 347.

hitzte und dann, noch heiß, in rauchende Salpetersäure tauchte. Beide Drähte verhielten sich, so behandelt, in Salpetersäure gleich dem passiven Eisen. Nur erschienen sie in geringerem Grade negativ electrisch.

Leitungswiderstand. Grundmafs

Der Leitungswiderstand der Metalle ist bekanntlich sehr abhängig von ihrer Reinheit, und bei vollkommen chemischer Reinheit nicht ganz unabhängig von ihrem Aggregatzustande. Da diese Umstände von den Beobachtern, welche sich mit Messungen der Leitungswiderstände beschäftigt haben, gewöhnlich nicht hinreichend beachtet worden sind, so muste mehr und mehr ein Mangel an Uebereinstimmung unter den gefundenen Resultaten hervortreten. Hierdurch ist das Bedürfnifs eines allgemein vergleichbaren Grundmaßes für Leitungswiderstände fühlbar geworden. Einige Physiker haben sich zu diesem Zwecke willkürliche Masse gebildet, die einmal vorhanden und mit Sorgfalt aufbewahrt zwar eine brauchbare Grundlage für ein und denselben Beobachter sein, von andern aber nicht verstanden werden konnten. Es ist darum vorgeschlagen worden, solche Masse durch die verschiedenen Kabinette wandern zu lassen, um dadurch einen allgemein verständlichen Ausgangspunkt künstlich zu schaffen. Dieser Vorschlag ist nie zu allgemeiner Ausführung gekommen und konnte es nicht, wie diess in der Natur der Sache liegt. Ein Grundmass wird sich vorzugsweise dann zu allgemeiner Brauchbarkeit empfehlen, wenn Jedermann die Möglichkeit gegeben ist, nicht nur dasselbe zur Verfügung zu erhalten, sondern auch seine Unveränderlichkeit selbst zu controliren.

Unter den Metallen lässt sich keins mit größerer Leichtigkeit chemisch rein erhalten, als das Silber. Dasselbe würde sich zu Folge dieser Eigenschaft ganz vorzüglich als Grundlage der Widerstandsmessungen eignen, wenn es nicht mit andern Metallen den Uebelstand gemein hätte, dass sein Leitungswiderstand, je nach der Dichtigkeit und elastischen Beschaffenheit des daraus gebildeten Drahts, merkliche Aenderungen erfährt. Es war aus diesem Grunde

wünschenswerth, zu wissen, mit welchem Grade der Sicher- Leitungsheit man erwarten kann, dass der aus reinem Silber ver- Grundmass fertigte Draht durch eine bestimmte, leicht ausführbare Behandlungsweise für gleiche Länge und gleiches Gewicht stets auch gleichen Leitungswiderstand annimmt. Langsdorf (1) hat die zur Beantwortung dieser wichtigen Frage nothwendige, höchst mühesame experimentelle Untersuchung ausgeführt. Aus seiner Arbeit ergiebt sich die folgende Regel, um einen Silberdraht von immer gleicher electrischer Beschaffenheit zu gewinnen. Das chemisch reine geschmolzene Silber wird nach dem Ausgiessen in eine Form zu einem Stift ausgeschmiedet, und da es durch diese Operation hart und schwierig zu behandeln wird, vor dem Ziehen wohl ausgeglüht. Hat der Draht eine solche Dicke erlangt, dass man ihn, ohne ihm zu schaden, zu einem Ring zusammenwickeln kann, so glüht man ihn zwischen den einzelnen Zügen öfter. Je mehr man sich der Oeffnung nähert, durch welche der Draht zuletzt gezogen werden soll, um so öfter glüht man ihn; vor den zwei letzten Durchzügen 3- bis 4 mal hinter einander. Dann wird er zweimal gezogen und zuletzt recht gleichmäßig 3- bis 4 mal geglüht und durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt, wobei namentlich auf möglichst gleichzeitiges Eintauchen der ganzen Masse Sorgfalt zu verwenden ist. Ein auf diese Weise behandelter Draht hat das spec. Gewicht 10,429 und zeigt ein vollkommen constantes Leitungsvermögen, welches zugleich mit dem Maximum der eigenthümlichen Leitungsfähigkeit des Silbers zusammenfällt. Silberdraht, den man nicht auf die beschriebene Weise behandelt, wird leicht spröde, krystallinisch im Bruche, und sein Leitungswiderstand kann unter besonders ungünstigen Umständen im Verhältnis von 100 bis zu 145 zunehmen.

Saweljew (2) hat den Leitungswiderstand einer con- Leitungs-

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 155. — (2) Petersb. Acad. Bull. XI, 161; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 456.

Leitungswiderstand tropfbarer Flüssigkeiten. centrirten Lösung von Kupfervitriol für zwei Behälter von besonderer Gestalt, für welche die Größe des gesuchten Widerstandes nach bekannten Gesetzen sich theoretisch vorausbestimmen ließ, auch experimentell gemessen. Der eine Fall betrifft ein Gefäß mit senkrechten, ebenen Seitenwänden, dessen horizontaler Querschnitt ein Trapez bildet, und in welchem die beiden parallelen Seitenwände in ihrer ganzen Ausdehnung mit den Polplatten zusammenfallen. Im andern Falle befindet sich die Flüssigkeit in einem cylindrischen, ringförmigen Gefäße; die Polplatten sind concentrisch gestellte Cylinder. Wie zu erwarten war, ließ die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nichts zu wünschen.

Leitungsvermögen der Gase.

Edm. Becquerel (1) hat Studien über das Leitungsvermögen erhitzter Gase gemacht. Sein Untersuchungsverfahren besteht darin, ein Platinrohr von 65 Centimeter Länge, 1 Centimeter Weite und hinlänglich dicken Wänden, um dasselbe luftleer machen zu können, quer durch einen Ofen von 19 Centimeter Weite zu legen und mit glühenden Kohlen zu umgeben. Dabei sollen die Enden des Rohrs auf beiden Seiten hinlänglich weit hervorstehen, um sie mit Kork verstopfen zu können, ohne dass dieser verkohlt wird, ja ohne das Schellack zum Schmelzen kommt.

Wenn das zu prüfende Gas Luft war, so wurde ein Platindraht durch das Rohr seiner ganzen Länge nach ausgespannt. Waren es andere Gase, oder sollte im gasverdünnten Raume experimentirt werden, so wurde ein Platinstab, durch Kork gehalten, in die eine Mündung des Rohrs bis zur Mitte desselben geschoben. Das Platinrohr war mit dem einen Pole, der Platindraht oder Stab mit dem andern Pole einer isolirt aufgestellten electrischen Kette verbunden. Dazwischen war aber ein sehr empfindliches Galvanometer und ein Wasserregulator eingeschaltet. Letz-

Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 355; im Ausz. Compt. rend. XXXVII,
 Instit. 1853, 225; Arch. ph nat. XXIV, 157; Phil. Mag. [4] VI, 456.

terer bestand aus einer capillaren Wassersäule, durch welche Leitungsverder Strom gehen mußte und deren Länge durch Verschieben eines Platindrahts verändert werden konnte. Hatte
man einen bestimmten Ausschlag der Nadel beobachtet, so
wurde die Gasschicht ausgeschlossen und dann die capillare
Wassersäule so regulirt, daß sich dieselbe Ablenkung wie
vorher wieder bilden mußte. Die Verlängerung der Wassersäule gab also die Größe des gesuchten Widerstandes.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich kein Strom. Die Nadel wurde aber abgelenkt, so wie das Platinrohr die Rothglühhitze angenommen hatte. Ein einziges Bunsensches Element bewirkte dann einen Ausschlag. Die Ablenkung nahm zu, je stärker das Rohr erhitzt wurde (1).

In dieser Weise verhielten sich alle Gase, welche untersucht wurden: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Chlor. Doch besitzen sie bei gleicher Erhitzung nicht gleiches Leitvermögen. Becquerel findet für die Rothglühhitze und für den gewöhnlichen Barometerstand, wenn der Leitungswiderstand der Luft = 1 gesetzt wird, für:

 Wasserstoff
 0,3 bis 0,4

 Sauerstoff
 0,4 bis 0,7

 Chlor nicht über
 0,92

 Kohlensäure
 1,2 bis 2

Stickstoff wenig verschieden von der Luft, vielleicht etwas größer.

Diese Angaben beruhen übrigens keineswegs auf wirklichen Temperaturmessungen. Diese fanden weder in absoluter, noch in relativer Weise statt. Nur aus der mehr oder
weniger starken Entwickelung des Feuers wurde auf die
Temperaturhöhe ein Schluss gezogen.

Bei möglichst unverändert erhaltener Glühhitze zeigte sich das Leitungsvermögen aller Gase zunehmend bei abnehmender Dichtigkeit. Dabei trat mehr und mehr eine Ausgleichung der Verschiedenheiten im Leitungswiderstande verschiedenartiger Gase ein, so das bei 3 bis 4<sup>mm</sup> Quecksilberdruck alle ungefähr gleich gut leiten. — Bei gewöhn-

<sup>(1)</sup> Vgl. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 4.

Laitungsver- licher Temperatur und jeder höheren unterhalb der Glülhitze ging der Strom von wenigen Elementen nicht durc den Gasraum, wie sehr derselbe auch verdünnt werde mochte.

> Endlich glaubt Becquerel eine Abhängigkeit de Leitvermögens der Gase von der Größe der Metallfläche welche in heissem Gase einander gegenüberstehen, von de Stromstärke und sogar von der Spannung der Kette wah genommen zu haben. Bei zunehmender Stromstärke s der Widerstand abnehmen, woraus auf das Vorhandensection eines Uebergangswiderstandes geschlossen wird. Bei unveänderter Stromstärke, dagegen vergrößerter Stärke des Säule und natürlicherweise verhältnismässig vergrößerte Leitungswiderstande, ergab sich stets eine Zunahme d vom erhitzten Gase abhängigen Theils des Widerstand Becquerel scheint dies als eine Eigenthümlichkeit des Gasleitung zu betrachten. Natürlicher wäre es gewese wenn diese stets sich wiederholende Thatsache, die doch mit überwiegender Wahrscheinlichkeit auf eine Unvollkormenheit in der Einrichtung seines Apparates, z. B. manges 1hafte Isolirung, hindeutete, ihm Veranlassung gegebe hätte, diesen Apparat genauer zu prüfen.

Nach den Beobachtungen von L. Gmelin (1) Wanderung der Bestand hauptsächlich von Daniell und Miller (2) bewegen si die Bestandtheile electrisch zersetzbarer Verbindungen, im Wasser gelöst sind, in sehr ungleichen Verhältniss nach den entgegengesetzten Polen. Die electronegativ Radicale besitzen im Allgemeinen das stärkste Vermög zu wandern; unter den electropositiven werden aber n die Alkalien und alkalischen Erden in beträchtlicherer Men fortgeführt, und zwar in abnehmenden Graden, nach Mat gabe ihrer geringeren Auflöslichkeit. Die schweren Metal 🗷 🕏 und das Ammonium bleiben ganz oder fast ganz unbewe lich. Tauchen z. B. die Kupferpole einer electrischen Ket

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XLIV, 27. - (2) Pogg. Ann. LXIV, 18.

ein Uförmig gebogenes Rohr, das mit Kupfervitriol Electrolyse. gefüllt ist, so verliert die Flüssigkeit um den negativen der Bestandtheile. Pol nach und nach alles Kupfer, während sich die Lösung um den positiven Pol concentrirt. Diese Klasse von Erscheinungen ist kürzlich wieder von Hittorf (1) untersucht worden. Seine Versuche sind unter Umständen angestellt worden, wobei er sich für berechtigt hielt, den Einfluss der chemischen und galvanischen Endosmose so gut wie ausgeschlossen zu betrachten. Gleichwohl fand er die Angaben der frühern Beobachter bezüglich der Unfähigkeit der schweren Metalle, nach dem negativen Pole zu wandern, jedenfalls für Kupfer- und Silberlösungen nicht bestätigt. Aus sehr zahlreichen und übereinstimmenden Versuchen ergab es sich vielmehr, dass diese beiden Metalle in ziemlicher Menge, und zwar in proportionalem Verhältnisse zur Stärke der Zersetzung, übergeführt werden; dass die gewöhnlichen Temperaturänderungen auf dieses Verhältniss ohne Einfluss sind, dass dasselbe aber sehr merklich von dem Concentrationsgrade der Lösungen abhängig ist, sonderbarer Weise bei beiden Metallen in entgegengesetztem Sinne. Während nämlich bei zunehmender Concentration der Kupferlösung die Menge des übergeführten Kupfers sich verminderte. fand bei den Silberlösungen gerade das Umgekehrte statt.

Das Gesetz der festen electrolytischen Wirkung ist Electrolytibisher von vielen Physikern nur als annähernd richtig betrachtet worden. Insbesondere nahm man an, dass sehr \*chwache electrische Ströme durch electrisch zersetzbare Flüssigkeiten gehen können, ohne dieselben zu zersetzen; das also die flüssigen Leiter außer derjenigen Leitfähigkeit, elche mit ihrer Zersetzung zusammenfällt, noch eine andere, derjenigen der Metalle ähnliche besitzen. Wenn ein ches Verhalten überhaupt wahrnehmbar ist, so muss es bei der durch schwache Ströme bewirkten Electrolyse am

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 177.

Electrolyti- Deutlichsten in der Weise hervortreten, dass bei abnehme der Stromintensität die Quantität der Zersetzung nicht pi portional, sondern in etwas größerem Verhältnisse si vermindert. Aus diesem Grunde hat Buff (1) zur E scheidung der Frage, bis zu welcher Grenze das Farada sche Gesetz sich bewährt, eine Reihe electrisch-cher scher Zersetzungen mit sehr schwachen Strömen ausgefül Zur Entwickelung des Stroms diente eine eigens zu die Versuchen eingerichtete electrische Kette, welche zu nicht brauchbar ist, wenn es sich darum handelt, sehr sta Ströme zu erhalten, welche dagegen für eine schwa electrische Bewegung während Monaten eine fast vollko mene Beständigkeit besitzt (2). Ein einziges Element die Kette genügte bei den Zersetzungen. Um die Stärke Ströme zu verändern, dienten Kupferdrähte von genau v gleichbaren Dimensionen und so großer Länge, dass Widerstand des Electromotors sammt der Zersetzungsze nur einen geringen Bruchtheil davon ausmachte. Die gewendeten Electrolyte waren: neutrale Lösungen v salpeters. Silber und von Kupfervitriol, verdünnte Schwef säure und Wasser.

> Das Gesetz der Proportionalität der Ströme zur Qui tität der Zersetzung bewährte sich bei der Silberlösung Ströme, welche während 100 Stunden nur 129 Milligran Silber ausschieden, bis zu solchen, die in derselben 2 5226 Milligramm lieferten; bei der Kupferlösung für Stro schwankungen vom einfachen bis zum 46,5fachen. In de selben Umfange der Stromstärken zeigte sich die Mer des ausgefällten Kupfers stets chemisch proportional gleichzeitig durch denselben Strom niedergeschlagenen ! bermenge. Dabei entsprach der schwächste Strom ein Silbermenge von 241,4 Milligramm in 100 Stunden. I

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 1; Arch. ph. nat. XXII, 344; Ch Soc. Qu. J. VI, 47. — (2) Jahresber. f. 1852, 263.

Verdünnungsgrad der Lösung war ohne Einfluss auf die Electrolyti-Menge des ausgeschiedenen Metalls.

Die Zersetzung der Schwefelsäure und des Wassers ist bei Strömen von so geringer Stärke nicht direct wahrnehmbar. Indem man aber reines Silber als positiven Pol in die Flüssigkeit taucht, lässt sich die Stärke der Zersetzung aus dem Gewicht des oxydirten Silbers oder vielmehr aus dem Gewichtsverluste des Silberpols berechnen. Indem man auf diese Weise verfuhr, ergab sich, dass Wasser und Schwefelsäure durch Ströme, die gleichzeitig in der Silberlösung während 100 Stunden nicht mehr als 25 Milligramm Silber ausfällten, in genau chemisch proportionalem Verhältnisse mit der Silberlösung zersetzt wurden.

Aus diesen Versuchen wurde die wahrscheinliche Folgerung gezogen, dass das electrolytische Gesetz nicht nur für die genannten Flüssigkeiten, sondern allgemein eine strenge Geltung habe, und dass überall, wo man Abweichungen von diesem Gesetze beobachtet hat, dieselben durch locale, wenn auch vielleicht nicht immer ganz zu beseiti-Sende Einflüsse veranlasst worden sind.

Einwürfe gegen die Richtigkeit dieses Schlusses, welche Foucault (1) theils durch theoretische Betrachtungen, theils experimentell zu begründen suchte, sind von de la Rive (2), sowie von Buff (3) widerlegt worden.

Das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff im Vol- Voltametritameter zeigt sich, selbst bei Anwendung starker Ströme, bekanntlich nicht immer in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Gesetze der festen electrischen Zersetzung. Man reis, dass dabei Temperatur, Concentration der Schwefelsaure, in welcher die Zersetzung vor sich geht, Größe der Polplatten, ja die Stromstärke selbst einen Einfluss äussern, ther welchen man sich bisher keine genügende Rechen-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 580; Instit. 1853, 349; Arch. ph. nat. XXIV, 268. — (2) Arch. ph. nat XXIV, 268; Instit. 1854, 36. — (8) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 117; Instit. 1854, 80.

Voltametri- schaft zu geben vermochte. In der Absicht, die Quelle dieser Unregelmässigkeiten kennen und wo möglich verst meiden zu lernen, hat Meidinger (1) eine Reih voltametrischer Messungen ausgeführt. Er bemerkte, wi diess auch den früheren Beobachtern nicht entgange ist, dass Abweichungen von dem electrolytischen Geset in gewissen Fällen zwar die beiden voltametrisch gesan. melten Gase treffen, dass sie jedoch in besonders au = fallenden Graden fast nur bei dem Sauerstoffgase gefunde werden. Er wurde dadurch veranlasst, seine Aufmerksankeit auf das während des Zersetzungsprocesses an demme Sauerstoffpole auftretende Ozon zu richten, überzeugte sic jedoch bald, dass die Ozonbildung, obschon ungleich unt verschiedenen Umständen, doch selbst unter den für den Erzeugung dieses eigenthümlichen Stoffes günstigsten B dingungen stets so gering bleibt, dass sie auf das quantit tive Verhältniss des entwickelten Sauerstoffs keinen me baren Einfluss äußern kann.

Das Ozon, durch seinen characteristischen Geruch leicht zu erkennen, ist unlöslich in der verdünnten Schw felsäure. Gleichwohl wurde in der Flüssigkeit, die wiede holt zur Electrolyse gedient hatte, eine sehr ähnliche intensi Reaction auf Jodkalium entdeckt. Da der Geruch na Ozon völlig verschwunden war, so konnte diese Einwirkur nur der Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd zugeschrieb Wirklich überzeugte sich Meidinger dur sorgfältige Untersuchung, dass während der Electrolyse d schwefels. Wassers nach und nach ziemlich beträchtlich Mengen Sauerstoff verschluckt und zur Bildung dies höheren Oxydationsstufe des Wassers verwendet werde Es zeigte sich nun, dass diejenigen Umstände, unter welch die Erzeugung von Wasserstoffhyperoxyd am meisten b günstigt wurde : vermehrte Concentration der Säure, niede Temperatur, starke Ströme, kleine Polflächen, immer it

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 57; Ann. ch. phys. [8] XLI, 1

denen ausammenfielen, unter welchen die größten Sauer- Voltametristoffverluste eintraten; so dass es keinem Zweisel unterliegt: die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds ist wesentlich die Ursache vom theilweisen Ausbleiben des Sauerstoffs während der Electrolyse. Die Entstehung dieses Körpers ließ sich auf keinerlei Weise ganz vermeiden. Die Menge, in der er sich bildet, ist jedoch gering und fast unschädlich, wenn das Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur aus Saure von nicht mehr als 1,1 spec. Gew. an großen Polplatten entwickelt wird. So lange das Wasser Hyperoxyd aufgelöst enthält, wird dieses an den eingetauchten Platinplatten langsam zersetzt, so dass man eine oft mehrere Tage hindurch fortdauernde Entwickelung von Sauerstoffbläschen wahrnimmt. Dieser Sauerstoff sammelt sich in den Gasröhren, wenn eine Zersetzungsflüssigkeit, die schon öfter gedient hat, von Neuem zu voltametrischen Versuchen benutzt wird. Da das Wasserstoffhyperoxyd zugleich auf den Wasserstoff im Augenblicke, da derselbe ausgeschieden wird, oxydirend einwirkt, so trifft es sich nicht selten, dass das am negativen Pole abgesetzte Wasserstoffgas mit etwas Sauerstoff gemengt ist, und dass gleichwohl das gesammte Gasvolum weniger beträgt, als man der Stromstärke nach erwarten musste. Es ist aus diesem Grunde nothwendig, VOF jedem Messversuche die Säure durch Auskochen von der letzten Spur des Wasserstoffhyperoxyds zu befreien. Wenn man zudem die Vorsicht gebraucht, als negativen Pol einen Platindraht (nicht eine Platte) zu nehmen, um die Löslichkeit des Wasserstoffs in der Säure auf ein Minizurückzuführen und um Strömungen in der Entckelungsröhre vorzubeugen, welche einen Verlust des Gases nach sich ziehen können, so bewährt sich das Voltaeter als ein bequemes und zuverlässiges Messinstrument

Grove (1) hat die Ruhmkorffsche Inductionselec-Electrother-mische Zer-

setzungen.

ker galvanischer Ströme.

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 208; Arch. ph. nat. XXII, 871.

Electrother trisirmaschine angewendet, um electrische Zersetzungen etsungen. durch die hochgespannte Electricität dieser Maschine hervorzubringen. Hier ist der Funken der Inductionsspirale zu Versuchen ganz ähnlicher Art benutzt, wie diejenigen, welche vor langer Zeit Wollaston (1) mit dem Funken der Electrisirmaschine angestellt hat. Sehr feine Platindrähte wurden in Glasröhren so eingeschmolzen, dass ihr Ende durch das Glas ging, doch ohne über die Glasfläche hervorzuragen. Die electrische Entladung war hierdurch genöthigt, gleichsam nur durch einen einzigen leitenden Punkt in die Flüssigkeit einzudringen. Chemisch reines Wasser blieb bei dieser Anordnung unzersetzt; so wie aber etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, trat Gasentwickelung an beiden Spitzen ein. An beiden erschienen zugleich beide Gase, so jedoch, dass Wasserstoff in der aufgefangenen Gasmenge stets im Ueberschusse blieb. Dieser Ueberschufs verminderte sich, wenn der Flüssigkeit mehr Säure zugesetzt wurde, und in der über die beste Leitfähigkeit hinaus concentrirten Säure zeigte sich ein Ueberschuss von Sauerstoff. Wurden Platinstreifen anstatt der Spitzen angewendet, so blieb die Gasentwickelung aus. - De la Rive, indem er einen Auszug aus Grove's Untersuchungen mittheilt, bemerkt (2), dass er ähnliche Anomalieen bei den durch Inductionsströme bewirkten Zersetzungen früher ebenfalls bemerkt habe (3).

> Zersetzungsversuche ähnlicher Art haben Quet (4) und A. Masson (5) mit der Ruhmkorffschen Maschine Letzterer verweist auf seine vollständigere ausgeführt. Abhandlung, die noch nicht erschienen ist. Quet zersetzte nicht nur saure und alkalische Lösungen, sondern auch schlechte Leiter, wie destillirtes Wasser, Naphta, Terpen-

<sup>(1)</sup> Gilbert's Ann. XI, 104. - (2) Arch. ph. nat. XXII, 374. -(3) Vgl. Arch. de l'Electr. I, 175; Arch. ph. nat. I, 375. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1013; Instit. 1853, 200; Pogg. Ann. XCII, 187. — (5) Compt. rend. XXXVI, 1130; Instit. 1853, 227; Phil. Mag. [4] VI, 451.

l, Schwefeläther, Alkohol u. s. w. Er glaubt jedoch, Electrotherdiese Zersetzungen zum Theil wenigstens von der setsungen. en Temperatur der Platinspitzen abhängig, also von ähner Art waren, wie die bekannten, zuerst von Grove (1) pachteten und bald nachher auch von Poggendorff irten Zersetzungserscheinungen.

Eben dahin gehören verschiedene von Osann (2) miteines Neef'schen Stromunterbrechers ausgeführte Zerangsversuche.

P. A. Favre (3) hat die im Umfang einer electrischen warmoonte gebildete Wärme dadurch zu messen gesucht, dass in Btrom ie ganze Kette in das Innere eines Calorimeters brachte so die Gesammtmenge der entbundenen Wärme sam-Seine Kette bestand aus einem Paare Platin- und :platten. Den Leitungswiderstand veränderte er durch chaltung ungleich langer Platindrähte. Er fand die rmeentbindung dem chemischen Effecte, d. h. der Menge ausgeschiedenen Wasserstoffs proportional. Dieses Reat ist unter den Bedingungen, unter welchen Favre seine suche anstellte, allerdings richtig, aber weder neu, noch emein geltend (4).

rickelung

De la Provostaye und Desains (5) haben die entengesetzten Pole zweier electrischen Ketten von genau cher Stärke gleichzeitig durch denselben Metalldraht zhlossen. Jede dieser Ketten für sich reichte hin, den ht zum Erglühen zu bringen; als derselbe aber von len Strömen in entgegengesetztem Sinne durchflossen sie sich ausdrücken) wurde, kam er zur Verwundeg dieser Physiker nicht zum Glühen. Durch das Ohm'e Gesetz sei dieses Verhalten, wie sie meinen, nicht vorgesehen. — De la Rive (6) bemerkt zu dieser Mitthei-

<sup>(1)</sup> Jahresber, f. 1847 u. 1848, 314. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, - (3) Compt. rend. XXXVI, 342; Instit. 1853, 66; Arch. ph. nat. II, 270; vgl. 8. 35 f. dieses Berichts. - (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 1848, 307. — (5) Compt. rend. XXXVII, 749; Instit. 1853, 385; h. ph. nat. XXIV, 374. — (6) Arch. ph. nat. XXIV, 376.

warmeent lung, dass de la Provostaye und Desains nicht dies Stromleitern ersten seien, welche diese von ihnen hervorgehobene Erschei-I nung beobachtet haben, dass dieselbe übrigens daher rühreweil die beiden entgegengesetzten Ströme von gleichez Stärke sich wechselseitig ausgleichen, ohne nur in den Verbindungsdraht einzudringen. Eben so widerspricht auc Masson (1) der Ansicht, dass im obigen Falle der gleich zeitige Schliefsungsdraht gleicher und entgegengesetzt gerichteter Ketten kalt geblieben sei, trotz dem, dass entgegen gesetzte Ströme durch denselben circulirten. Der Versuch ganz übereinstimmend mit allen electrischen Theorieer scheine vielmehr die gänzliche Abwesenheit eines jeder = Stroms in dem Drahte zu beweisen. Dessen ungeachte hält Masson für möglich, dass entgegengesetzte Ström von gleicher Stärke gleichzeitig durch ein und denselbe-Draht wandern können, ohne sich zu vernichten, aber alledings auch ohne dynamische Effecte hervorbringen können. Einige Erscheinungen, die er mittelst zweier gangleicher Ruhmkorff'scher Inductionsmaschinen, dere= Ströme bald gleich, bald entgegengesetzt gerichtet wurder hervorgebracht hat, rechtfertigen nach seiner Meinung dies Annahmė. Die physiologischen Wirkungen blieben nämlic nicht aus und selbst Licht- und Wärmewirkungen, obscho in sehr vermindertem Grade, blieben wahrnehmbar. Masse son sagt nicht, durch welche Mittel er sich von der absoluten Gleichheit und Gleichzeitigkeit der Inductionswirkungen in beiden Drahtgewinden versichert hat.

> Nach einer Notiz von M. G. Verdú (2) ist es diesem gelungen, mittelst der Ruhmkorff'schen Maschine un zweien Bunsen'schen Bechern Pulver zu entzünden, al ein Kupferdraht von 26000 Meter Länge und 1 Dick und außerdem die Erde Theile des leitenden Kreises bil-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 849; XXXVIII, 15; Instit. 1858, 412 3 1854, 2. - (2) Compt. rend. XXXVI, 649; Instit. 1853, 122; Vaillant Bericht Compt. rend. XXXVIII, 801; Instit. 1854, 158.

deten. Mit Hülfe der magnetelectrischen Maschine gelan- Warmsont- wickelung in gen diese Entzündungsversuche nur bis zu 5600 Meter Btromleitern. Drahtlänge.

Adie (1) hat eine Abhandlung über die Temperatur der Stromleiter bekannt gemacht.

Um den Flammenbogen mit Kohlenspitzen hervorzu- Electrisches bringen, pflegt man die Spitzen erst in Berührung zu bringen und dann dieselben wieder von einander zu entfernen. Despretz (2) hat nun gefunden, das in einem fast vollkommen luftleeren Raume der Funke einer kräftigen Batterie schon bei 1 und selbst bei 5 Centimeter Abstand nicht nur zwischen Kohlenspitzen, sondern auch zwischen Metallen übergeht. Die Entfernung vermehrt sich mit der Anzahl der Paare. - Bei der Gassiot'schen Säule, die aus 2530 Zink-Kupferpaaren mit Wasser geladen bestand, sprang der Funken bei 0,02 engl. Zoll Abstand der Pole durch die Luft über.

Die Lichterscheinungen, welche Ruhmkorff und Quet (3) mit dem discontinuirlichen Strome in dem leeren Raume der Luftpumpe hervorbrachten, hat Despretz mit gleichem Erfolge mittelst des continuirlichen Stroms einer kräftigen Säule erzeugt.

Als Masson (4) den Strom der Ruhmkorff'schen Maschine durch eine Toricelli'sche Leere von 3 Decimeter Länge führte, erfüllte sich der ganze leere Raum mit einer blassen, phosphorescirenden Flamme. Wird derselbe Inductionsapparat durch den leeren Raum der Luftpumpe entladen, so erhält der eine Pol ein röthliches, der andere ein violettes Licht. In der Nähe des letzteren wird, wie Despretz (5) gefunden hat, das Thermometer am stärksten erwärmt.

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 193. - (2) Compt. rend. XXXVI, 176; Instit. 1853, 33. - (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 273. - (4) Compt. rend. XXXVI, 255; Arch. ph. nat. XXII, 266; Instit. 1853, 50. — (5) Compt. rend. XXXVII, 871.

Electrisches Licht. Quet (1) hat eine Lichtentwickelung um die in verschünnte Schwefelsäure eingetauchten Platindrähte beobachtet, als er versuchte, die Säure durch eine sehr kräftige Säule (40 Bunsen'sche Paare) zu zersetzen und als dabei lie Flüssigkeit eine gewisse Temperaturhöhe angenommen hat e. Zugleich hörte die Gasentwickelung fast ganz auf. Deselbe Erscheinung läfst sich auch mit weniger kräftig en Säulen hervorbringen, wenn man den positiven Poldraht in die zuvor erwärmte Flüssigkeit taucht, dann den negativen der flüssigen Oberfläche bis zur Berührung nähert.

Crahay (2) berichtet in sehr günstiger Weise über einen mit Regulator versehenen electrischen Beleuchtungsapparat, der nach einer von der bisher üblichen abweich enden Construction von Jaspar in Lüttich ausgeführt worden ist und zu weit geringerem Preise, als die älteren Apparate, abgegeben werden kann. Die beigegebene Zeichnung spricht empfehlend für die Zweckmäßigkeit der wenn auch immerhin noch ziemlich complicirten Einrichtung.

Thermoelectricität. Die Temperaturerhöhung oder Erniedrigung, welche an der Berührungsstelle von Antimon und Wismuth beim Uebergange eines electrischen Stromes hervorgerusen wird, hat Quintus Icilius (3) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Um die Thatsache sestzustellen, dass bei der Bewegung der Electricität vom Antimon durch die Löthstelle zum Wismuthe Wärme erzeugt, dagegen bei der umgekehrten Richtung des Stromes Wärme gebunden wird, hatte Peltier das nach ihm benannte Kreuz angewendet. Zwei dicke, etwa halbzöllige Stäbe aus Antimon und Wismuth werden kreuzweise übereinander gelöthet, und zuerst zwei ungleiche Arme dieses Kreuzes mit einer galvanischen Säule, dann die beiden andern mit einem Galvanometer leitend verbunden, wo dann die durch den Strom

Compt. rend. XXXVI, 1012; Instit. 1853, 200; Pogg. Ann. XCII.
 185. — (2) Instit. 1853, 337. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 877; Azzs
 ch. phys. [3] XXXIX, 249; Arch. ph. nat. XXIV, 270.

rorgebrachte Temperaturveränderung der Löthstelle einen Thermo-electricität. moelectrischen Strom erzeugt, der durch das Galvanoer gemessen wird. Der Nutzen dieser Anordnung be-: hauptsächlich darauf, dass die thermoelectrische Erreg eine gewisse, vom galvanischen Strome abhängige se längere Zeit beibehalten kann. Die beiden Stäbe Kreuzes werden defshalb von beträchtlicher Dicke gelt, damit die unter dem Einflusse des galvanischen mes, aufserhalb der Berührungsstelle, in beiden Men bewirkte Erwärmung möglichst gering bleibt.

Die electromotorische Kraft eines einfachen thermotrischen Elementes ist jedoch, wie bekannt, sehr gering. intus Icilius hielt es daher bei den Messmitteln, she er benutzte, für zweckmässiger, anstatt des Kreueine thermoelectrische Säule anzuwenden, indem er urch stärkere Kräfte zur Verfügung erhielt. zh die ganze Länge der Säule gehende galvanische m muß nämlich an den geraden und ungeraden Löthen entgegengesetzte Temperaturveränderungen hervorgen, wodurch nicht nur die absolute Größe der Temsturdifferenzen vermehrt, sondern auch die erregende A eines einzelnen Paares mit der ganzen Anzahl der re multiplicirt wird. Ein anderer Vortheil, der aus em veränderten Verfahren hervorging, bestand darin, die Temperaturunterschiede der Löthstellen von der firmung der Metalle an sich ganz unabhängig wurden. konnten daher galvanische Ströme beliebiger Stärke e Rücksicht auf die vom Leitungswiderstande abhängige rärmung benutzt werden. Die Stärke des galvanischen mes wurde mittelst einer Tangentenbussole gemessen, des thermoelectrischen Stromes durch ein Galvanometer. en Nadel mit einem Spiegel versehen war, in welchem th ein Fernrohr eine Scale beobachtet wurde, ganz wie 1 Magnetometer. Nachdem der galvanische Strom wähl einer festgesetzten Zeit in der Thermosäule circulirt e, wurde mittelst einer besonderen commutatorischen duresbericht f. 1858.

Thermoelectricităt. Vorrichtung die Hydrokette ausgeschlossen und gleichzeitig die Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt.

Bei diesem Verfahren konnte freilich die bewirkte thermoelectrische Erregung nicht constant erhalten werden; es zeigte sich vielmehr eine sehr rasche Ausgleichung der Temperaturunterschiede zwischen den Löthstellen der Thermosäule. Ungeachtet hierdurch eine Bestimmung des Abhängigkeitsverhältnisses zwischen der Stärke des thermoelectrischen Stromes zu der des erregenden galvanischen Stromes sehr erschwert wurde, so gelang es doch, durch geschickte Benutzung der gewonnenen Zahlenwerthe, in überzeugender Weise darzuthun, dass beide Ströme in einem nahe proportionalen Verhältnisse stehen, so jedoch, dass bei zunehmender Stärke des erregenden Stromes die Temperaturunterschiede der Löthstellen um ein Geringes mehr Dabei erstreckten sich die Aenderungen der Stromstärke vom Einfachen bis zum Dreifachen oder etwas darüber.

Die vom electrischen Strome bewirkten Temperaturveränderungen an der Berührungsfläche ungleichartiger Metalle befolgen demnach ein anderes Gesetz, als die gleichzeitige Erwärmung gleichartiger Drahtstücke, welche letztere bekanntlich dem Quadrate der Stromstärke proportional ist.

Wenn derselbe erregende galvanische Strom während ungleicher Zeitabschnitte auf die Thermosäule einwirkte, so nahm zwar der Temperaturunterschied je zweier Löthstellen mit der Zeit der Einwirkung zu, näherte sich aber, wie begreiflich, allmälich einem Maximum. Indem dann von den erhaltenen Zahlenausdrücken die durch Ausstrahlung und Leitung herbeigeführten Wärmeverluste in Abrechnung gebracht wurden, so ergab sich eine der Zeit ziemlich genau proportionale Zunahme der Temperaturunterschiede.

Adie (1) hat im Verlaufe seiner Untersuchungen über

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 46; Arch. ph. nat. XXIV, 77.

hermoelectrische Ströme (1) und insbesondere über die Thermo-Cemperatur des Kreuzungspunktes zweier vom Strome lurchflossenen Drähte die Beobachtung gemacht, dass in den beiden Aesten des Kreuzes, durch welche der directe Strom nicht geht, dessungeachtet ein Strom und zwar in der Richtung entstand, wie wenn der Kreuzungspunkt eine Abkühlung erfahren hätte. Gleichwohl hatte sich dieser Punct nicht abgekühlt, sondern erwärmt. A die hält diesen Strom für einen Inductionsstrom, indem er eine Verzweigung des galvanischen Stromes nicht voraussetzen zu dürfen glaubt. De la Rive ist gleichwohl der Ansicht, dass hiervon die Erscheinung abhängig sein möge.

Rollmann (2) hat seine Untersuchungen über das thermoelectrische Verhalten der Legirungen (3) auch auf die Legirungen von Antimon-Zink, Wismuth-Zink, so wie auf Zink- und Antimon-Amalgam ausgedehnt. Die Legirung von 1 Zink mit 8 Antimon findet er gleich den meisten Wismuth-Zinnverbindungen positiver, als Antimon. Den starksten Grad positiver Erregung erhielt er durch die Verbindung von 1 Aequivalent Zinn mit 4 Aeq. Wismuth, oder Gewichtstheil des ersteren mit ungefähr 141 des letzte-Metalles.

Gaugain (4) hat durch gut ausgeführte Versuche wiesen, was übrigens kaum noch eines Beweises bedurfte, die electrischen Ströme, welche man durch Reibung eichartiger Metallplatten auf einander erhalten kann und die Becquerel zuerst beobachtet und am auffallendzwischen solchen Körpern gefunden hatte, die sich zu hermoelectrischen Versuchen am meisten eignen, wirklich thermoelectrische Ströme sind; dass folglich die Reian sich keine electromotorische Kraft hervorbringt. selbe Physiker hat das Auftreten thermoelectrischer

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 276. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 90. — Jahresber. f. 1851, 284. — (4) Compt. rend. XXXVI, 541; Arch. ph. NAI. XXII, 381; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 511.

Thermo-

Ströme studirt, welches bei der Berührung zweier Metalldrähte, sowohl von gleicher chemischer Beschaffenheit aber ungleicher Temperatur (1), wie von ungleichartiger chemischer Natur (2) stattfindet. Er bemerkte, dass die Richtung des Thermostromes nicht nur von der Natur des Drahts und der Stellung der Wärmequelle, sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte an der Berührungsstelle abhängig ist. Durch die dünnste Oxydschicht z. B. kann der Strom modificirt und selbst umgedreht werden. 'Zur Erklärung der Thermoströme hält Gaugain die Contacttheorie am meisten geeignet.

Auf einige Abhandlungen desselben Verfassers über das electrische Verhalten des erhitzten Glases bei der Berührung mit Metallen (3) werden wir in unserem nächsten Berichte zurückkommen.

Le Roux (4) hat die Beobachtung gemacht, dass Platindrähte, in der Art in Glas eingeschmolzen, dass sie auf einige Centimeter Länge ringsum in die innigste Berührung zur Glasmasse gelangen, thermoelectrische Ströme erregen, so wie die eine Löthstelle stärker als die andere erhitzt wird. Dabei geht die electrische Bewegung vom heisseren Platinende durch die Glasmasse zum weniger erhitzten. Bemerklich wurde der Strom übrigens erst bei beginnendem Erweichen des Glases.

A. F. Svanberg (5) hat für die Kraft der thermoelectrischen Kette einen ganz allgemeinen Ausdruck aufgesucht, der indessen in Betracht des gegenwärtigen Zustandes unserer Kenntnisse in diesem Zweige der Electricitätslehre, und so lange es sogar an den Mitteln gebricht, den Grad seines Werthes und seiner Nützlichkeit durch Messungen zu prüfen, doch wohl verfrühet erscheint.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 612. — (2) Compt. rend. XXXVI, 645; Instit. 1853, 148; Arch. ph. nat. XXIII, 69. — (3) Compt. rend. XXXVII, 82. 584. 653. — (4) Compt. rend. XXXVII, 500; Arch. ph. nat. XXIV, 166. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 621.

Petrina (1) hat den folgenden, auf die wechselseitige Wechselwir-Anziehung gleichlaufender Ströme gegründeten Vorlesungsversuch beschrieben. Ein schraubenförmig gebogener Draht wird über einem Quecksilberbehälter so aufgehängt, dass sein unteres, freies Ende eben die sehr rein gehaltene Quecksilberoberfläche berührt. Leitet man dann den einen Pol einer galvanischen Kette zum Quecksilberbehälter, den andern Pol zum oberen befestigten Ende der Drahtschraube, so beginnt diese zu vibriren. Bei jeder Zusammenziehung der Spirale wird nämlich das untere (amalgamirte) Drahtende vom Spiegel des flüssigen Metalls abgerissen, folglich der Strom unterbrochen, wobei jedesmal ein Funke entsteht. Nach der Dicke des gewählten Drahts und dem Abstande der Windungen von einander muß sich die Stromstärke richten. Petrina hat an diesen Versuch verschiedene theoretische Betrachtungen über Leitungswiderstand, über die Erklärung der Induction und der durch electrische Ströme bewirkten Erschütterungen im menschlichen Kör-Per angeknüpft, bezüglich welcher wir auf seine Abhandlung verweisen müssen.

Felici hat seine Methode, die Inductionsströme zu stu- Induction diren (2). auf die Induction bewirkt durch Entladung der Flaschenbatterie ausgedehnt. Aus dem sehr kurzen, von ihm mitgetheilten Auszuge (3) seiner Arbeit erfährt man, dafs er zur Beobachtung der gebildeten Inductionsströme das nicht sehr empfehlenswerthe Hülfsmittel anwendete, Nähnadeln dem magnetisirenden Einflusse derselben auszusetzen.

Wenn der Entladungsstrom einer Flaschenbatterie genothigt wird, sich durch einen langen Draht zu ergiessen, neben welchem isolirt ein zweiter, parallel gerichteter Draht, der mit einer zweiten Batterie (Nebenbatterie) in Verbindung steht, ausgespannt ist, so empfängt die Nebenbatterie eine Ladung durch Induction, deren Dauer, wie begreiflich,

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 129. - (2) Jahresber. f. 1852, 287. -(3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 222.

Induction durch Entladung der Plaschenbatterie.

sehr kurz ist. Diese inducirte Ladung der Nebenbatteniahat Knochenhauer (1) zum Gegenstande ausgedehnt Untersuchungen gemacht. Gelegentlich dieser Untersuchungen machte er die bemerkenswerthe Beobachtung (2), daß die Nebenbatterie bei jeder dieser rasch eintretenden Ladungen und Entladungen einen deutlichen Ton vernehmen ließ, dessen Intensität abnahm, je weiter man die beiden parallelen Drähte von einander entfernte. Knochenhauer schließt hieraus, daß durch die electrische Ladung das Glas der Batterieflaschen in Spannung versetzt oder in seinem Molecularzustande verändert wird. Da bei der Nebenbatterie diese Spannung plötzlich entsteht und wieder vergeht, so macht sich die Veränderung durch einen Ton bemerkbar.

Gespannte Electricität durch Induction. Den Bemühungen der Physiker ist es in den letzten Jahren gelungen, Electro- wie Magneto-Inductionsströme in statische Electricität von hinreichend großer Spannung zu verwandeln, um Funken durch die Luft zu erhalten. Die ersten derartigen Versuche, welche veröffentlicht worden sind, verdankt man Masson und Breguet (3).

Eine lange Drahtrolle mit sorgfältig isolirten Windurgen, welche einen Eisenkern (am Besten Bündel von Eisenstiften) umgeben, wird als Schließungsdraht einer kräftigen galvanischen Kette benutzt. Seitendrähte führen von den Enden der Rolle zu den beiden Platten eines Condensators so jedoch, dass nur der eine Draht mit der ihm zugewendeten Platte in unmittelbarer Metallverbindung steht, der andere von der seinigen durch eine Luftschicht getrennt ist. Bei hinreichender Dünne der letzteren schlägt dann ein Funke über, so oft die Kette unterbrochen wird. Die dadurch gebildete Ladung geschieht im Sinne des durch

<sup>(1)</sup> Grunert's Archiv XIX, 53. 97; Wien. Acad. Ber. X, 219-(2) Pogg. Ann. XC, 189. — (8) Ann. ch. phys. [3] IV, 129; Archives de l'Électr. V, 376.

• Unterbrechung erzeugten secundären Stroms (Extra- Gospannto Electricität oms), und ist also derjenigen entgegengesetzt, welche durch Induction. rch unmittelbare Metallverbindung der beiden Enden der etrischen Kette mit den beiden Condensatorplatten erlten werden kann.

Wenn die beiden Condensatorplatten in Berührung mit n beiden Enden einer Inductionsspirale stehen, so lässt h der Eintritt einer Ladung von bestimmter Beschaffenit mit Sicherheit niemals voraussehen, denn mögen immerim Augenblicke des Inductionsprocesses die beiden >ctrischen Flüssigkeiten, nach entgegengesetzten Seiten trieben, auf den Condensatorplatten gesammelt werden, bietet ihnen doch derselbe Draht, in welchem die Zerzung statt fand, sogleich nach dem Aufhören der Inducn auch wieder das Mittel zur Wiedervereinigung. Diese ickbewegung kann nicht vor sich gehen, sobald die ectricität, um auf die eine Condensatorplatte zu gelangen, nöthigt ist, eine Luftschicht zu durchdringen, und wenn hierzu die nöthige Spannung besitzt. Auf diesem Wege lang es Masson und Breguet hauptsächlich, den Unbrechungsstrom in statische Electricität umzuwandeln, tht nur wenn die Induction durch Electricität, sondern ch, als sie durch Magnetismus hervorgebracht worden war.

Bei der Induction durch den langen Schließungsdraht 1er galvanischen Kette haben diese Physiker die folgende merkenswerthe Beobachtung gemacht. Wurde das eine ade der Schliessungsspirale mit der einen Hand, das entrengesetzte der Inductionsspirale mit der andern Hand Fast, so empfand man bei jeder Unterbrechung der Kette ae Erschütterung, welche nicht statt fand, so oft gleich richtete Enden beider Spiralen durch den Körper in leinde Verbindung traten.

Masson und Breguet verglichen den Zustand beider rähte im Augenblicke des Oeffnens mit dem zweier gelamen Leidner Flaschen; machten aber dabei die unbegrünte Voraussetzung, dass die langen Kupferdrähte ihrer Induction durch Entladung der Plaschenhatterie. auf die Entladungszeit des Hauptstroms beschränkt, also sehr kurz ist. Diese inducirte Ladung der Nebenbatterie hat Knochenhauer (1) zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht. Gelegentlich dieser Untersuchungen machte er die bemerkenswerthe Beobachtung (2), das die Nebenbatterie bei jeder dieser rasch eintretenden Ladungen und Entladungen einen deutlichen Ton vernehmen liefs, dessen Intensität abnahm, je weiter man die beiden parallelen Drähte von einander entfernte. Knochenhauer schliesst hieraus, dass durch die electrische Ladung das Glas der Batterieflaschen in Spannung versetzt oder in seinem Molecularzustande verändert wird. Da bei der Nebenbatterie diese Spannung plötzlich entsteht und wieder vergeht, so macht sich die Veränderung durch einen Ton bemerkbar.

Gespannte Electricität durch Induction. Den Bemühungen der Physiker ist es in den letzten Jahren gelungen, Electro- wie Magneto-Inductionsströme in statische Electricität von hinreichend großer Spannung zu verwandeln, um Funken durch die Luft zu erhalten. Die ersten derartigen Versuche, welche veröffentlicht worden sind, verdankt man Masson und Breguet (3).

Eine lange Drahtrolle mit sorgfältig isolirten Windungen, welche einen Eisenkern (am Besten Bündel von Eisenstiften) umgeben, wird als Schließungsdraht einer kräftigen galvanischen Kette benutzt. Seitendrähte führen von den Enden der Rolle zu den beiden Platten eines Condensators, so jedoch, dass nur der eine Draht mit der ihm zugewendeten Platte in unmittelbarer Metallverbindung steht, der andere von der seinigen durch eine Luftschicht getrennt ist. Bei hinreichender Dünne der letzteren schlägt dann ein Funke über, so oft die Kette unterbrochen wird. Die dadurch gebildete Ladung geschieht im Sinne des durch

<sup>(1)</sup> Grunert's Archiv XIX, 53. 97; Wien. Acad. Ber. X, 219. — (2) Pogg. Ann. XC, 189. — (3) Ann. ch. phys. [3] IV, 129; Archives de l'Électr. V, 376.

die Unterbrechung erzeugten secundären Stroms (Extra- Gospannto Electricität stroms), und ist also derjenigen entgegengesetzt, welche durch Induction. durch unmittelbare Metallverbindung der beiden Enden der electrischen Kette mit den beiden Condensatorplatten erhalten werden kann.

Wenn die beiden Condensatorplatten in Berührung mit den beiden Enden einer Inductionsspirale stehen, so lässt sich der Eintritt einer Ladung von bestimmter Beschaffenheit mit Sicherheit niemals voraussehen, denn mögen immerhin im Augenblicke des Inductionsprocesses die beiden electrischen Flüssigkeiten, nach entgegengesetzten Seiten getrieben, auf den Condensatorplatten gesammelt werden, so bietet ihnen doch derselbe Draht, in welchem die Zerlegung statt fand, sogleich nach dem Aufhören der Induction auch wieder das Mittel zur Wiedervereinigung. Diese Rückbewegung kann nicht vor sich gehen, sobald die Electricität, um auf die eine Condensatorplatte zu gelangen, genöthigt ist, eine Luftschicht zu durchdringen, und wenn sie hierzu die nöthige Spannung besitzt. Auf diesem Wege gelang es Masson und Breguet hauptsächlich, den Unterbrechungsstrom in statische Electricität umzuwandeln, nicht nur wenn die Induction durch Electricität, sondern auch, als sie durch Magnetismus hervorgebracht worden war.

Bei der Induction durch den langen Schliessungsdraht einer galvanischen Kette haben diese Physiker die folgende bemerkenswerthe Beobachtung gemacht. Wurde das eine Ende der Schliessungsspirale mit der einen Hand, das entgegengesetzte der Inductionsspirale mit der andern Hand erfasst, so empfand man bei jeder Unterbrechung der Kette eine Erschütterung, welche nicht statt fand, so oft gleich gerichtete Enden beider Spiralen durch den Körper in leitende Verbindung traten.

Masson und Breguet verglichen den Zustand beider Drähte im Augenblicke des Oeffnens mit dem zweier geladenen Leidner Flaschen; machten aber dabei die unbegründete Voraussetzung, dass die langen Kupferdrähte ihrer Gespannte Electricität durch Induction. Spiralen vermöge ihres großen, den des menschlichen Kepers übertreffenden Leitungswiderstandes eine ähnliche Illirung, wie das Glas bei der Leidner Flasche bewirkt und daß dadurch die Ausgleichung entgegengesetzt electrichen Zustände durch den menschlichen Körper begünst werde.

Sinsteden (1), der später die Spannungserscheinungen in ungeschlossenen Inductionsspiralen, so wie auch das zzzletzt erwähnte Verhalten untersuchte, giebt von diesem die ohne Zweifel richtigere Erklärung, dass der Widerstand, welcher die Wiedervereinigung der beiden im Inductionsdraht zerlegten Electricitäten verhindere, nicht von der Drahtlänge abhängig, sondern eben die inducirende Kraft selbst sei, indem sie beide Fluida nach entgegengesetzten Richtungen treibe: daher denn auch dieser Widerstand mit der inducirenden Kraft auftritt und mit ihr wieder verschwindet. Indem die Schliessungsspirale geöffnet werde, bilde sich in ihr, gleichwie in der Inductionsspirale, ein secundärer Strom. Da aber die Drähte nicht geschlossen seien, so sammle und verdichte sich die Electricität an den Drahtenden. Berühre man in diesem Augenblicke ein Ende des Schliessungs- und ein Ende des Inductionsdrahts, welche beide die entgegengesetzten Electricitäten in starker Spannung angehäuft enthalten, so werden sich diese durch den Körper des sie Berührenden ausgleichen müssen.

Sinsteden hat übrigens die freie statische Electricität an jedem Ende der ungeschlossenen Inductionsspirale auch mit dem Electrometer nachgewiesen, und ferner gezeigt, dass jedes Ende bei genügender Isolirung des Drahts für sich Funken giebt, wenn ihm ein Leiter genähert wird. Diese Erscheinungen werden an dem einen Ende sehr verstärkt, wenn das andere zur Erde ableitet.

Als ein 3000 Fuss langer Inductionsdraht um eine kurze und dicke Magnetisirungsspirale gewickelt wurden

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXIX, 853.

zten sich in der Nähe der Enden dieser Inductions- Geopannte Electricität ale, wenn sie ungeschlossen war, so starke Spannungen, durch Induction. s Metallmassen welche sich isolirt in der inneren Höhg befanden (wie die Drahtbündel des Eisenkerns, oder h das Kupfer der Magnetisirungsspirale) (1), oder welche irt um die äußeren Windungen der Rolle vertheilt en (2), durch Vertheilung electrisch wurden und bei Fesetzten Stromunterbrechungen eine Reihe glänzender ken gaben. Die Electricität, welche sie auf diese Weise rten, stimmte stets mit derjenigen der benachbarten dungen der Inductionsrolle überein; also die inneren allmassen zeigten dieselbe Electricität wie die inneren dungen, die äusseren Metallmassen wie die äusseren dungen.

Sinsteden gründete auf dieses Verhalten einen eigenalichen Apparat (3), um beide Electricitäten im gemten Zustande auf isolirten Metalloberflächen anzuhäu-

Ein Bündel Eisendrähte in Cylinderform, 5" lang, 1",8 burchmesser, wurde an beiden Enden mit Holzscheiben ehen, aus welchen der Eisencylinder nur wenig hervor-Zwischen beiden Scheiben wurde auf eine gut isolile Lage von Seide und Schellack ein doppelt mit Seide ponnener und mit Schellacklösung überzogener Kupferton 1 Linie Dicke in zwei Abtheilungen, jede von Windungen, gewickelt, so dass beide Abtheilungen er einander als ein einziger Draht, oder auch neben nder als Draht von halber Länge bei doppeltem Queritt angewendet werden konnten. Die so eingerichtete metisirungsspirale erhielt eine isolirende Hülle von Taffet, Enkt mit Schellackfirnis, worauf ein der Länge nach reschlitzter Cylinder von Zinnfolie so befestigt wurde, er von den Holzscheiben überall 1/4 Zoll entfernt blieb. n Schlitz gegenüber war auf diesen Cylinder ein platt-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXIX, 361. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 463. — Pogg. Ann. LXXXV, 470.

Gespannte Electricität durch Induction.

geschlagener dicker Kupferdraht aufgelöthet, welcher dur-ch Glas isolirt die obere Holzscheibe durchdrang und auf demem 11/2 Zoll vorstehenden Ende eine 4 Linien dicke Messing. kugel trug. Um eine den Stanniolcylinder von Außen ur gebende isolirende Schicht wurde eine 3000 Fuß lange, isolirte Inductionsspirale von 1/4 Linie dickem Kupferdrandt gewickelt, und diese endlich durch isolirende Umhülluman von einem zweiten aufgeschlitzten Stanniolcylinder getrenwelcher von gleicher Einrichtung, wie der innere, so dieser auf dem durch die Holzscheibe isolirt hervortreten-en Ende eine kleine Messingkugel trug. Letztere war mit einem beweglichen Fortsatze versehen, dessen zugespitzetes Ende der Kugel des inneren Cylinders beliebig nache gebracht werden konnte. Anfang und Ende der Inductions spirale hingen mit Schraubenklemmen zusammen, wel che von Glasständern getragen wurden. Der so angeordenete Inductions apparat stand in Verbindung mit einem sellestwirkenden Stromunterbrecher nach der bekannten, zuerst von Neeff angewendeten Einrichtung, dessen Hammer und Ambos nach Sinsteden's Erfahrungen aus Platin gefertigt sein müssen (1).

Die beiden hervorstehenden Kugeln der Stanniolcylinder repräsentiren, wie Sinsteden sich ausdrückt, vollkommen die Conductoren einer kleinen Electrisirmaschine, indem die eine unausgesetzt, aber immer nur momentan positive, die andere negative Electricität lieferte, deren Spannung an der einen Kugel sich bedeutend verstärkte, wenn die andere, oder auch wenn das entsprechende Ende der Inductionspirale abgeleitet wurde. Hatte man die Magnetisirungspirale mit einem einfachen Kupfer-Zinkelemente von Quadratfus Zinkstäche verbunden, und war der Apparatisolirt ausgestellt, so gab jede der beiden Kugeln für sich Funken auf genäherte Leiter. Diese Funken waren aber viel massenhafter, glänzender und geräuschvoller, wenn sie

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXV, 480.

meiner Kugel zur andern überschlugen. Der Abstand Electricität innte dabei bis zu zwei Linien betragen. Alkohol oder darch induction.

† Colophonium bestreute Baumwolle wurde entzündet, chsfach zusammengelegtes Schreibpapier durchbohrt. Behrte man die eine Kugel und näherte der andern einen ngerknöchel, so bewirkte der überschlagende Funken eine schütterung, ähnlich wie von einer stark geladenen Leider Flasche.

Alle diese Erscheinungen zeigten sich am stärksten twickelt, wenn die beiden Drähte der Magnetisirungsirale neben einander, also zu einem möglichst kurzen und zehn Drahte verbunden waren. In wie fern hierbei die ergrößerung der in Folge des verringerten Leitungsderstandes durch die Einheit des Querschnittes sich wegenden Electricitätsmenge, oder die verminderte elecsche Spannung an den Enden der Magnetisirungsspirale, Augenblicke des Oeffnens der Kette, ihren Einfluß gelnd machte, läßt sich aus den mitgetheilten, zum Theile nander widersprechenden Beobachtungen nicht deutlich ersehen. — Die Anwendung von mehr als einem galvaschen Paare zum Betriebe der Maschine brachte keinen nitzen.

Man versteht ohne Schwierigkeit, dass die elecrische idung der Stanniolcylinder immer nur eine augenblickliche in konnte, indem die Ursache, durch welche sie bewirkt irde, ebenfalls nur stossweise zur Thätigkeit kam. Auch es begreislich, dass die von ein und derselben Kugel erschlagenden Funken immer dieselbe Art der Electricität igten, weilnur bei der Induction durch Unterbrechung die zur inkenbildung nothwendige Höhe der Spannung zu Stande insen konnte. Weniger verständlich scheint die ungehwächte Fortdauer des Funkenübergangs. Da die Ladung in Stanniolcylinder ein Vertheilungsphänomen ist, so sollte an erwarten, dass überall, wo das Fluidum der einen Art Freiheit gesetzt wurde, ein verhältnismäsiger Antheil er andern Art gebunden werden muste. Dadurch aber

Gespannte Electricität durch Induction. musste der Vertheilungseffect nothwendig nach und nach abnehmen, wenn nicht etwa dieser gebundenen Electricität die Möglichkeit geboten war, durch die nichtleitende Schicht zu ihrem Gegensatze in der Inductionsspirale überzutreten.

War diess wirklich der Fall, so muss man fragen, warum es nicht vortheilhafter gewesen sein würde, durch unmittelbare Verbindung der Inductionsspirale mit den Stanniolcylindern diesen Uebergang zu erleichtern. Die Stanniolcylinder würden dann gleichsam nur die zu Flächen ausgedehnten Endpunkte der Inductionsspirale bilden, und bei der besondern Lage, welche ihnen gegeben ist, möchte man vermuthen, dass dadurch der Spannungseffect der Inductionsspirale sehr bedeutend verstärkt werden müsste, wenn nicht anzunehmen wäre, dass Sinsteden (obschon in seiner Abhandlung davon keine Rede ist) nicht unterlassen haben kann, seinen Apparat auch in dieser Form zu untersuchen.

Die seit etwa zwei Jahren in Frankreich und auch in England häufig gebrauchten Ruhmkorff'schen Inductions-Electrisirmaschinen unterscheiden sich von dem vorher beschriebenen Apparate wesentlich nur durch die fehlenden Stanniolcylinder. Es ist wahrscheinlich, dass die kräftigen Wirkungen jener Maschinen, die sich aus der sehr großen Anzahl Windungen der Inductionsrolle (1) erklären, durch innere und äußere Metallbelegungen der Rolle in der oben beschriebenen Weise noch bedeutend verstärkt werden könnten. Eine andere Verbesserung, bezweckend, die Gleichförmigkeit und Dauer in den Wirkungen der Inductionsmaschine zu vermehren, hat Fizeau (2) empfohlen. Sie besteht darin, neben der Unterbrechungsstelle einen Condensator von 5 bis 6 Quadratdecimeter Fläche anzubringen, und von jeder Seite des Unterbrechungspunktes einen Ver-

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 270. — (2) Compt. rend. XXXVI, 418; Instit. 1853, 83; Arch. ph. nat. XXII, 377; Phil. Mag. [4] V, 537; Pogg. Ann. LXXXIX, 173.

dungsdraht zu einer Condensatorplatte zu führen. Condensator nimmt er überfirniste Zinnplatten. nun einleuchtend, dass im Augenblicke der Unterbreng die in der Magnetisirungsspirale noch in Bewegung ndlichen Electricitäten sich theilweise in den Condenr ergiessen müssen, wodurch nicht nur ein rascheres wohl auch vollständigeres Verlaufen des Hauptstroms beigeführt, sondern auch der Unterbrechungsfunke verdert, folglich das allmälige Abschmelzen und die Vererung der Platinoberfläche an den Uebergangspunkten zögert wird.

\*Rijke (1) hat die zuerst von Page (2) beobachtete Verstärkung cheinung studirt, dass die Stärke des Unterbrechungs-tionsfunkens. sens (Inductionsfunkens) in sehr auffallendem Grade mehrt werden kann, wenn die Enden der Spirale, durch che der Strom fliesst, in der Nähe der Pole eines ctromagnets in gerader Linie von einander entfernt wer-Aus seiner Untersuchung dieses Phänomens geht vor, dass der erwähnte Einfluss der Magnetpole auf anderem, als auf einer Abkürzung der Inductionsberuht. Durch die bekannte abstossende Kraft, welche Magnetpole auf die materiellen Theile des Lichtbogens iben, welcher im Augenblicke der Unterbrechung zwischen getrennten Theilen sich entwickelt, wird nämlich schon Momente der Trennung der Weg der überströmenden etricität, folglich der Leitungswiderstand, den sie erfährt, zrößert und somit die Zeit des Lichtbogens, oder, was nit zusammenhängt, die Verschwindungszeit des Stroms ekurzt. Die Magnetpole äußern also in sehr verstärk-1 Grade einen ähnlichen Effect, wie eine beschleunigte ennung der Drahtenden, zwischen welchen der Unterchungsfunke entstehen soll.

Durch die Benutzung dieses Einflusses gelang es Rijke, 1 Funken eines Inductionsapparates von Ruhmkorff,

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 166. - (2) Jahresber. f. 1851, 236.

wenn derselbe unter gewöhnlichen Umständen 2 Millime Sprungweite hatte, bis zu 7,7 Millimeter Sprungweite durch zu verstärken, dass er die beiden Drahtenden Inductionsrolle zwischen den Polen eines kräftigen Electronemagnets aufstellte.

Entladung des Inductionsfunkens durch unvollkommene Leiter. Du Moncel (1) hat den Inductionsfunken der Ruh korff'schen Maschine durch verschiedene Körpermassen entladen, welche theils, wie Flitter von Goldschaum, Kupfeile, Kohlenpulver, Wassertropfen, Aggregate von Leiter ohne vollständigen Zusammenhang bildeten, theils gleich der Lichtslamme nur eine geringe Leitfähigkeit besafsen Dabei sah er Erscheinungen ähnlicher Art, wie man sie bei der Entladung gespannter Electricität unter gleichen Usständen wahrzunehmen pflegt.

Magneto-Inductions-

Die Wirksamkeit magnetelectrischer Maschinen wäch st bekanntlich nicht in gleichem Verhältnisse mit der G schwindigkeit der Umdrehung. Weber (2) leitete dies Zurückbleiben von der unvollkommenen Weichheit, von der Coërcitivkraft des Eisens ab. Lenz (3) bewies, dass aus der Coërcitivkraft noch ein anderer Einfluss von verände licher Stärke sich geltend macht. Es ist die Rückwirku des inducirten Stroms auf den Magnetismus des Eisenker Durch diese Rückwirkung kann zwar die absolute Mense des bewegten Magnetismus keine Aenderung erfahren: wo aber trägt dieselbe bei, den Zeitpunkt des magnetisch Gleichgewichts des Eisenkerns, und zwar bei zunehmend Stärke des Inductionsstroms, mehr und mehr zu verschiebe z. B. denselben bei der Bewegung vom Nordpol zum Südp des inducirenden Stahlmagnets über die Mitte der Axenlizatie hinaus dem Südpole zu nähern, wodurch dann zur vo ständigen Entfaltung der entgegengesetzten Polarität -Eisenkerns weniger Zeit bleibt, wenn man nicht, wie Si

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 995; Instit. 1853, 437. — (2) Po Ann. LXI, 434. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 323; auch Pogg. A. LXXVI, 494.

eden (1) empfohlen hat, die Polfläche des Stahlmagnets Magneto-Inductionsrgrößert.

Aus den Untersuchungen von Lenz ergab sich die sthwendigkeit, den Commutator der magnetelectrischen eschine um seine Axe beweglich zu machen, um demselben r jede Umdrehungsgeschwindigkeit diejenige Stellung geben können, wobei das Maximum des Stroms nach gleicher chtung geleitet werden kann. Obschon durch diese Vorbrung bedeutend gewonnen wird, so lässt sich doch auch f diese Weise keineswegs eine mit der Geschwindigkeit oportional zunehmende Stromstärke erreichen. beint selbstverständlich, indem durch die blosse Verstelng des Commutators der Einfluss der Coërcitivkraft des sens nicht aufgehoben werden kann.

Koosen (2) hat die Sache in anderer Weise aufge-Er verwirft nämlich die Annahme einer gewissen Tigheit des Eisens, Magnetismus anzunehmen, und beechtet die Rückwirkung des Inductionsstroms als vollmmen ausreichend zur Erklärung der allmäligen Annäheng der Stromstärke an ein Maximum, selbst in dem Falle, nn der Commutator immer die der Geschwindigkeit entrechende richtigste Stellung erhält. Er hat, in der Meiing, dadurch seinen Gedankengang klarer darstellen zu nnen, einen mathematischen Ausdruck entwickelt, der les so zeigt, wie er wünscht, übrigens auch zu der sehr \*denklichen Folgerung führt : dass es gar nicht unmöglich i, dass bei sehr geschwinder Drehung des Inductors ein senkern, während er fast genau einem der Pole des shlmagnets gegenübersteht, völlig indifferent ist, und umkehrt, dass er, wenn auch genau gleich weit von den iden entgegengesetzten Magnetpolen entfernt, dennoch rade dann seiner größten Polarität nahe komme; alles sist nicht durch eine spec. Trägheit oder Coërcitivkraft

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIV, 196. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 386.

Magnetoinductionsmaschine. des Eisens bewirkt, sondern einzig und allein den inducirten Strömen, welche um den Eisenkern circuliren, zuzuschreiben.

In einer Abhandlung Koosen's (1) über die electromagnetische Wirkung galvanischer Ströme von sehr kurzer Dauer, welche schon in unserem letzten Berichte angeführt wurde und die mit dem ganzen diesem Verfasser eigenthümlichen Bestreben, unklare Gedanken durch mathematische Behandlung zur Klarheit zu bringen, abgefast ist, verbreitet sich derselbe über eine Methode, die Zeitdauer augenblicklicher electrischer Ströme zu messen.

Eine mathematische Untersuchung über den Entladungsstrom angehäufter freier Electricität hat W. Thomson (2) veröffentlicht.

Matteucci (3) hat von den folgenden Untersuchungen: Vertheilung der electrischen Ströme in der rotirenden Scheibe Arago's, Rotationsmagnetismus in krystallisirtem Wismuth, Rotationsmagnetismus entwickelt in Körpermassen, gebildet aus sehr kleinen, von einander isolirten Metalltheilen, vorläufig den Inhalt nur auszugsweise mitgetheilt. Wir werden nach dem Erscheinen der vollständigen Abhandlungen darauf zurückkommen.

Commutator.

Commutatoren für electrische Ströme sind beschrieben worden von Du Moncel (4) und von Knorr (5).

Physiologische Electricität.

Baxter (6) hat beobachtet, dass, wenn die beiden Endpunkte eines Galvanometers in Verbindung gebracht werden, der eine mit der Schleimhaut des Darms, der andere mit dem Chylus, welcher aus den Milchgefäsen an derselben Stelle abläuft, eine Bewegung der Nadel entsteht, welche den Chylus als positiv electrisch erscheinen läst. Diese Wirkung soll, nach seiner Ansicht, theilweise wenigstens von Veränderungen abhängig sein, die während der Milch-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVII, 514. — (2) Phil. Mag. [4] V, 393. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 129. 134. 136. — (4) Compt. rend. XXXVI, 548; Instit. 1853, 109. — (5) Pogg. Ann. XC, 177. — (6) Phil. Mag. [4] V, 132. 135; Instit. 1853, 151.

absorption stattfinden. - Eben so findet er electrische Er- Physiologiregungen zwischen dem Zellgewebe und dem venösen Blute, welche er gleich andern ähnlichen Wirkungen der Arbeit des Organismus zum Behufe der Assimilations- und Ernährungsprocesse zuschreibt.

Baxter hat sich auch mit Versuchen über Pflanzenelectricität beschäftigt.

Mit Beziehung auf thierisch-electrische Versuche hat Helmholtz (1) einige Gesetze der Vertheilung electrischer Ströme in körperlichen Leitern mathematisch entwickelt und theilweise auch einer experimentellen Prüfung unterworfen.

Petrina (2) hat aufmerksam darauf gemacht, dass Electrische man in einem Telegraphenbureau, welches den Ausgangspunkt verschiedener Leitungen bildet, mit einer einzigen galvanischen Batterie für alle diese Leitungen ausreichen könne. Dieser Satz ergiebt sich als eine so einfache Folgerung aus dem Ohm'schen Gesetze, dass derselbe keiner weitern Erläuterung bedarf. Eben so einleuchtend ist es jedoch, dass der nutzbare Verbrauch an Schwefelsäure, Zink und Kupfervitriol durch Anwendung einer einzigen Batterie nicht vermindert wird. Die übrigens nicht zu bezweifelnde Ersparniss kann also nur auf Nebenumständen beruhen, hauptsächlich wohl auf einer Verminderung der schwer zu vermeidenden zufälligen, vom Gebrauche der galvanischen Säule unabhängigen Abnutzungen.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 211. 351. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 3.

## Unorganische Chemie.

Allgemeines. Verwandtschaft.

Bunsen (1) fand den aus der Berthollet' Theorie abgeleiteten Satz nicht bestätigt, dass bei der wirkung von zwei oder mehreren im Ueberschuss vo denen Körpern B, B' .... auf einen Körper A die Me der ersteren, welche mit dem letzteren Körper in Ve dung treten, den Producten aus den Verwandtschaftsgr derselben zu A in ihre relativen Massen proportional Wäre dieser Satz richtig, so müßte einer stetigen A rung des Verhältnisses, in welchem man B und B Körper A darbietet, auch eine stetige Veränderung Verhältnisses zwischen den Quantitäten entsprechen, w von B und von B' durch A in chemische Verbir gebracht werden. Dieses Verhältnis ändert sich aber diesen Umständen nach Bunsen's Versuchen - in so Fällen, wo die Verbindungserscheinungen vollkommen g zeitig vor sich gehen, wie bei Gasgemengen - nicht sondern der Körper A wählt von den Körpern B, B' nur solche Mengen aus, welche in einem einfachen sti

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 137; Chem. Soc. Qu. J. VI, 82 ch. phys. [3] XXXVIII, 344; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 518; ph. nat. XXIII, 87 (wo Marignac bespricht, dass sich Bunser sultate zur Berthollet'schen Theorie mehr ergänzend als widerspr verhalten); J. pharm. [3] XXIV, 150.

zwischen Verhältnis zu einander stehen, so dass neben verwandt-Atome der anderen Verbindung entstehen. Das Mengenverhältnis von B und B' kann innerhalb gewisser Grenzen andern, ohne dass das atomistische Verhältniss der sich bildenden Verbindungen ein anderes wird, aber bei Ueberschreitung dieser Grenzen springt dieses Verhältniss plotzlich in ein anderes um. - Folgende Versuche (aus gleichartigen geben wir die Mittelzahlen) führten Bunsen diesen Sätzen (alle Zahlen bedeuten Volume):

	em Gasgemenge	verbrannten bei der Detonation	also im Verhältnifs
72,5700	18,29 H 9,14 O	12,18 CO 6,10 H	$\frac{2:1}{1:1}$
59,9%,	26,71 n 13,86 n	13,06 * 13,66 n	
36,70 ,	42,17 # 21,18 #	10,79 * 31,47 * 4,97 * 20,49 **	1:3
40,11 ,	47,15 # 12,78 #		1:4

Auf die Resultate der Versuche übte der Umstand, ob die Detonation im Dunkeln oder im Sonnenlicht, und unter welchem Druck sie stattfand (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen), keinen Einfluss aus.

Bunsen stellt weiter den Satz auf : Wirkt ein Körper reducirend auf eine im Ueberschuss vorhandene Verbindung B + C, so dass C unter Bildung einer Verbindung von A und B frei wird, so ist, wenn C auf die neugebildete Verbindung reducirend zurückwirken kann, das Endresultat der Zersetzung ein solches, dass der reducirte Theil **Fon** B + C gegen den nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältnis steht. Auch bei diesen Reductionen kann die Masse des ginen Gemengtheils ohne Aenderung des Thandenen Atomverhältnisses bis zu einer gewissen Grenze werden, über welche hinaus dann ebenfalls sprung-Aenderungen derselben, aber immer nach kleinen tionellen Zahlen entstehen.

Bei dem Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Cohlen erfolgt Oxydation der Kohle unter Ausscheidung Wasserstoff, aber der Process schreitet nicht bis zur Võlligen Kohlensäurebildung fort, sondern bleibt auf dem

Verwandtschaft. Punkte stehen, wo neben 4 Vol. Wasserstoff genau 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxydgas gebildet sind.

Bei der unvollkommenen Verbrennung von Cyan — wenn das Gasgemenge so verdünnt angewendet wird, dass es eben noch explodirt, damit nicht durch zu hohe Verbrennungstemperatur theilweise Oxydation des Stickstoffs bewirkt werde — entstehen neben frei werdendem Stickstoff Kohlensäure und Kohlenoxydgas gleichfalls in einfachem Atomverhältnis. Bei einer solchen Detonation einer Mischung von 18,05 Vol. Cyan, 28,87 Sauerstoff und 53,08 Stickstoff waren die Verbrennungsproducte 2 Vol. Kohlensoxyd und 4 Vol. Kohlensäure auf 3 Vol. Stickgas.

Bei der Verbrennung eines Gemenges von Kohlensäure mit Wasserstoff und Sauerstoff zeigt sich, dass der reducirte Theil der Kohlensäure zu dem nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältniss steht. Bei der Detonation eines Gemenges von 8,52 Vol. Kohlensäure, 70,33 Wasserstoff und 21,15 Sauerstoff verhielt sich das entstehende Kohlenoxyd zu der nicht reducirten Kohlensäure wie 3 zu 2 dem Volum nach. Nach der Detonation eines Gemenges von 4,41 Vol. Kohlenoxyd, 2,96 Kohlensäure, 68,37 Wasserstoff, 24,26 Sauerstoff verhielten sich die Volume des zu Kohlensäure oxydirten und des rückständigen Kohlenoxyds wie 1 zu 3.

Zu weniger bestimmten Resultaten gelangte Debus (1) bei Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, wo er zunächst den Einfluss der Massen chemisch wirksamer Substanzen auf die Verwandtschaftserscheinungen in der Art zu erforschen suchte, dass er wässerigen Lösungen von Baryt und Kalk, welche diese beiden Basen in bekanntem Verhältniss enthielten, etwas kohlensäurehaltiges Wasser zusetzte, und das Verhältniss der Basen in dem so gebildeten Niederschlag bestimmte. Die Lösungen von Baryt

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 108; im Ausz Arch. ph. nat. XXII, 278.

Verwandtschaft.

Wasser und Abfiltriren vom Niederschlag, mit den auren Salzen, so viel in ihnen gelöst sein konnte, to bei der nachherigen Fällung, dem eigentlichen h, wurde so wenig Kohlensäure zugesetzt und Niegausgeschieden, dass das Verhältniss der Basen Flüssigkeit durch diese Ausscheidung nur unerhebrändert wurde. Es zeigte sich, dass die Basen in iederschlag nach einem ganz anderen Verhältniss m waren, als in der zum Versuch angewendeten keit. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer hareihe von Debus; sie Versuchsslüssigkeiten waren Auslösen von Barythydrat in Kalkwasser dargestellt. giebt das Gewichtsverhältnis des Baryts B zum

in der Flüssigkeit, β dasselbe im hervorgebrachten Niederschlag:

Plütsigkeit enthielten		α	β	$\frac{\alpha}{\beta}$	
Kalk	? Baryt		0,63	0,077	م 8,1
4 .	0,106	<b>.</b>	1,12	0,186	8,2
B =	0,157	n	1,40	0,198	7,0
D m	0.142		1,42	0,151	9,4
	0,219	n	2,05	0,246	8,3
1 .	0,217	"	2,09	0,262	7,7
,	, 5	n	2,24	0,293	7,6
5.	0,877		5,02	0,628	3,1
7 %	0,404	"	5,20	1,659	3,1
B .	0,597	27	6,40	1,55	4,1
5 .	0,62		8,45	2,16	4,0
В»	0,58		10,45	2,35	4,4
B .	0,600	27	11,76	2,70	4,8
•	?	n	12,95	8,44	8,7
5 »	0,664		20,6	5,21	4,0
4 =	1,09		45,5	22,6	2,0

ebus betrachtet das Verhältniss von α zu β als das finitäten äquivalenter Mengen Kalk und Baryt zur säure ausdrückend, und glaubt, dass dieses Verhälteinfaches, 8:1, 4:1, 3:1 oder 2:1 sei; bei nender Menge einer der Basen in der Flüssigkeit auch innerhalb gewisser Grenzen ihre Verwandtzur Kohlensäure, doch im Allgemeinen schneller;

Verwandtschaft. auch sei die Verwandtschaft des Baryts im Baryts ser zur Kohlensäure unter sonst gleichen Umständen wenn die Flüssigkeit verdünnter angewendet wende

In einer folgenden Abhandlung (2) theilt Debt andere Versuche mit, die ihm dabei beharren lass Verhältnis von α zu β sei meistens ein einsaches. 🚜 weiter, dass bei gleichbleibender Menge der einen der Flüssigkeit und wechselnder Menge der and durch Fällung in der oben angegebenen Weise ents Niederschlag keineswegs eine correspondirende Zus setzung hat. Er theilt weiter Versuche mit, die ihn scheinlich machen, dass innerhalb gewisser Gren wechselnde Werthe von  $\alpha$  das Verhältnis  $\frac{\alpha}{\beta}$  naher stant bleibt, während beim Ueberschreiten dieser ( plötzlich erhebliche Aenderungen in diesem Va sich zeigen. Ohne ein für unseren Zweck allzu si Eingehen in die Einzelnheiten seiner Versuche lass die Grundlagen, auf welche hin er diese Sätze a: nicht genauer erörtern.

In einer dritten Abhandlung (3) untersuchte die Verwandtschaftserscheinungen, welche sich i Fällen einer Chlorbaryum und Chlorcalcium entha Auflösung durch eine sehr kleine Menge einer se dünnten Lösung von kohlens. Natron zeigen. Au war die Flüssigkeit zuvor mit kohlens. Kalk und Baryt, so viel sie davon aufgelöst enthalten konnte Fällen mit etwas kohlens. Natron und Abfiltriren ge Es zeigte sich auch hier, daß das Verhältniß α =

<sup>(1)</sup> Nach Debus ist diese Verwandtschaft des Baryts auch wenn die Flüssigkeit durch Lösen von wasserfreiem Baryt, an von Barythydrat, in Kalkwasser bereitet wurde. Er giebt ferne ruhigem Stehen einer aus Kalkhydrat und Barythydrat in gewis hältnis bereiteten Lösung werde die untere Schichte reicher als die obere. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 156. — (3) Pharm. LXXXVII, 288.

Thorbaryums A zum Chlorcalcium B in der Flüssigkeit verwandt ach dem Verhältniss β, in welchem beide Salze durch das khens. Natron sersetzt werden, ganz verschieden ist. So exaben sich, durch Untersuchung des gleich nach seiner Bildung absiltrirten Niederschlages, als den angegebenen von α entsprechende Werthe von β:

**a** 6,08 9,1 18,7 15,0 **b** 3,05 2,96 4,04 3,88.

Aus einer Flüssigkeit, welche fünfmal mehr Chlorburgen als Chlorcalcium enthält, wird nach Debus durch einer sehr kleinen Menge äußerst verdünnter Löge von kohlens. Natron fast nur kohlens. Kalk gefällt; aber die Menge des Chlorbaryums in der Flüssigkeit aber die Menge des Chlorcalciums, so werden auf Theil des letzteren 2,3 des ersteren zersetzt, so daß hier auch Grenzen zu existiren scheinen, wo die Verwandtschaftsreitste plötzlich auffallend wechseln. — Für die Fälle, der gebildete Niederschlag sogleich von der Flüssigkeit getrennt wurde, glaubt Debus annehmen zu können, den is hierin kohlens. Baryt und kohlens. Kalk nach einfachen mistischen Verhältnissen enthalten seien und sich Bunsischen Verhältnissen enthalten seien und sich Bunsischen Verhältnissen enthalten seien und sich Bunsischen Verhältnissen enthalten bewähre.

Einen Versuch, die chemischen Vorgänge nach den Grundsätzen der dynamischen Theorie zu erklären, machte Reinsch (1). Brame (2) versuchte seine eigenthümlichen Ansichten über die eigentliche Bedeutung des Gesetzes der Ditplen Proportionen klar zu machen.

L. Mulder (3) hat eine sehr vollständige historischkeiche Uebersicht der von Andern ausgeführten Unterchungen zur Bestimmung der Aequivalentgewichte einer
genen Anzahl Metalle gegeben. — Bemerkungen von
Reicker (4) über richtigere Berechnung einiger älteren,
von Berzelius ausgeführten Bestimmungen über das

Atomgewichte.

<sup>(1)</sup> Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 273. — (2) Instit. 1853, 236. — Historisch-kritisch overzigt van de Bepalingen der aequivalent-gewigten 24 metalen. Utrecht 1853. — (4) J. pr. Chem. LVII, 58.

Atomgewichte. Aequivalentgewicht einiger Elemente hat R. Schneider (1) besprochen; ein wesentliches, die neueren Aequivalentbestimmungen berichtigendes Resultat geht aus dieser Discussion nicht hervor.

J. H. Gladstone (2) hat in Beziehung auf die Regelmäßigkeiten, welche sich zwischen den Atomgewichten der Elemente finden (3), Zusammenstellungen gematht, wobei er vorzugsweise die Atomgewichte chemisch sich ähnlich verhaltender Elemente vergleicht. Er findet, daß hier die Atomgewichte oft gleich sind, oder im Verhältniß einfacher Multipla stehen, oder um gleiche Differenzen verschieden sind. Letzteres, vergleicht er mit dem Auftreten gleicher Differenzen bei den Atomgewichten homologer Substanzen.

Saueratoff.

Schönbein (4) hat Untersuchungen über Farbenveränderungen veröffentlicht, im Anschluss an seine früher (5) besprochenen Mittheilungen über diesen Gegenstand. Er glaubt, dass bei größerem Gehalt an chemisch erregtem Sauerstoff ein Körper dunkler erscheine, und bespricht unter diesem Gesichtspunkt die Thatsache, dass Eisenoxyd (in welchem er 1 At. Sauerstoff als chemisch erregt betrachtet, dessen Erregtheit bei höherer Temperatur gesteigert sei) bei höherer Temperatur dunkler, als bei niedriger Temperatur erscheint, und die Färbungen, welche Lösungen von Eisenoxydsalzen durch Temperaturwechsel und durch chemische Agentien erleiden. Im Eisenoxydul nimmt er gewöhnlichen, nicht erregten Sauerstoff an, und die Färbung von Eisenoxydullösungen durch Stickoxyd schreibt er dem Umstand zu, dass der Sauerstoff des Eisenoxyduls durch das Stickoxyd chemisch erregt werde. - Er beschreibt ferner noch Versuche über die Entbläuung des Indigo's durch schweslige Säure, namentlich durch solche

Pogg. Ann. LXXXVIII, 814. — (2) Phil. Mag. [4] V, 813. —
 Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 52; Jahresber. f. 1851, 291 f.; f. 1852, 294. — (4) Wien. Acad. Ber. XI, 464; J. pr. Chem. LXI, 198. — (5) Jahresber. f. 1852, 301.

asserige schweflige Säure, die bei anfangender Electrolyse Sauerstoff. an der negativen Electrode braungelbe Färbung erlitten, der auf welche phosphorige Säure oder auch Zink- oder Isenfeile eingewirkt hatten. Die so veränderte schweflige Säure wirkt auch nach der Sättigung mit Basen noch auf Ten Indigo entbläuend ein, während reine unterschwefligs. Salze die nicht thun; die Entbläuung des Indigo's beruhe auf einer Verminderung der Erregtheit des Sauerstoffs im Indigo, welche Verminderung durch die veränderte schwef-Fige Säure katalytisch bewirkt werde. Die entbläute Indigoinctur erhält ihre ursprüngliche Färbung wieder durch wärmung, durch oxydirende Agentien, durch Schwefelvasserstoff. Die veränderte schweflige Säure entfärbt auch die Lackmustinctur, und oxydirende Agentien stellen dann chie Färbung wieder her; Schönbein glaubt, dass hier die Entfirbung auf Desoxydation des Farbestoffs beruhe.

Baumert (1) hat dargethan, dass der bei der Electrolyse von Wasser entstehende, dem freiwerdenden Sauerstoffgas sich beimischende und der durch Einwirkung electrischer Funken auf trocknen Sauerstoff entstehende Körper, welche beide penetranten Geruch und stark oxydirende Wirkung haben und als Ozon bezeichnet wurden, verschiedene Substanzen sind, und dass der erstere ein Wasserstoffhyperoxyd ist (2), der zweite aber mit Wasser wahrscheinlich dieses Hyperoxyd bildet. Durch Electrolyse von Wasser erhaltenes ozonhaltiges Sauerstoffgas giebt, völlig getrocknet durch eine innen mit einem dünnen Hauch von wassersreier

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 38; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 221; Pharm. Centr. 1853, 412; J. pr. Chem. LIX, 350; Phil. Mag. [4] VI, 51; Chem. Soc. Qu. J. VI, 169; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 477; J. pharm. [8] XXIV, 381; Arch. ph. nat. XXIV, 381. Marignac's Zweifel, ob nicht die beiden von Baumert unterschiedenen Arten Oson identisch seien, und das vermeintliche neue Wasserstoffhyperoxyd ozonisitter Sauerstoff mit etwas Wasserstoff gemengt gewesen sei, vgl. Arch. ph. nat. XXIV, 383. — (2) Frühere Versuche von Williamson, welche diesen zu demselben Schlusse leiteten, vgl. Ann. Ch. Pharm. LIV, 127, auch daselbst LXI, 13.

Oson.

Ozon

Phosphorsäure überzogene Glasröhre geleitet, sogleich Wasser ab, welches die Phosphorsäure schmilzt und durchsichtig macht, wenn das Ozon durch Erhitzen einer Stelle der Glasröhre zersetzt wird. Das Wasser giebt bei der Electrolyse ozonhaltiges Sauerstoffgas, welche Substanz ihm auch zur Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit zugesetzt sein mag: i am reichlichsten enthält das so dargestellte Sauerstoffgas ₹ Ozon, wenn dem Wasser schwefelsäurehaltige Chromsäure zugesetzt war, doch auch dann kommt nur etwa 1 Milligramm Ozon auf 10 Liter Knallgas. Zur Analyse dieses а Ozons entwickelte Baumert aus Wasser, welchem Chromsäure und Schwefelsäure zugesetzt war, durch einen electrischen Strom das Wasserstoffgas und das Sauerstoffgas æ von einander getrennt; er liess das, durch Ueberleiten über 724 mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein getrocknete, oxonhaltige Sauerstoffgas durch einen mit Jodkaliumlösung und **F** dann durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat 34 streichen, und bestimmte den im Ozon mit den Elementen des Wassers verbundenen Sauerstoff aus der Menge des 23 dadurch aus der Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods (1) (L) (diese letztere Bestimmung geschah nach Bunsen's Methode; vgl. den Bericht über analytische Chemie), und die 🖘 ie Menge des bei einem Versuch zersetzten Ozons aus der ===== Zunahme des Gesammtgewichts des Apparats mit Jodkalium und des Apparats mit Schwefelsäure (in welchem letz- - -- -teren das Wasser blieb, welches der Gasstrom aus der Jodkaliumlösung mitnahm). Zwei nahe übereinstimmende Versuche ergaben so für das dem electrolytisch entwickelten Sauerstoff beigemischte Ozon die Zusammensetzung HO; dasselbe oxydirt Quecksilber leicht, ohne sich mit dem Oxyd zu verbinden, zerstört den Farbstoff des Lackmus ohne vorgängige Röthung, giebt an leicht oxydirbare

<sup>(1)</sup> Dieses bildet mit dem gleichzeitig entstehenden Kali bald jods. = 5 ds. Kali und Jodkalium, wird aber auf Zusatz von Salzsäure wieder voll- = 5 ollständig frei.

According to Wasser leicht Sauerstoff bei beigen analytischen Versuchen mußten desshalb sein und die cinzelnen Glastheile des Apparats durch Zusammenschmelzen oder Einschleifen vereinigt werden) und verwandelt mmoniak in salpeters. Ammoniak (dieses bildet weiße Nebel, wenn ein Strom ozonhaltigen Sauerstoffs mit Ammomaik gas zusammen kommt).

Baumert fand ferner, dass vollkommen wasserfreies Sauerstoffes unter dem Einfluss electrischer Funken so verandert wird, dass es (wahrscheinlich indem es sich mit Wasser zus dem eben besprochenen Hyperoxyd vereinigt) menetranten Geruch und die stark oxydirenden Wirkungen hervorbringt. Die so sich bildende, gleichfalls als Ozon Dezcielnete allotropische Modification des Sauerstoffs ver-Fiert diese auszeichnenden Eigenschaften schon durch Erwärmung auf etwa 200°. – Sauerstoffgas, aus verdünnter, mit etwas Eisenvitriol versetzter Schwefelsäure electrolytisch entwickelt, wurde durch Schwefelsäure, durch eine zlühende Glasröhre, über Jodkalium und durch staubige Phosphorsäure geleitet; das so von Wasserstoff, Wasser und Ozon vollständig befreite Gas strich dann durch eine Glasröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten. Sprangen zwischen diesen letztern electrische Funken über, die in wascher Folge von einem Inductionsstrom geliefert wurden, nahm das Gas den Ozongeruch und die Eigenschaft ans Jodkaliumlösung Jod frei zu machen, aber durch schwatte Erhitzung verlor es diesen Zustand wieder.

Ein Ozonometer, um den Grad der Bläuung von mit Jodkalium - Stärkekleister bestrichenem Papier an der Luft zu messen, beschrieb Osann (1).

Brodie (2) hat hinsichtlich der Bildung des Wasser- wasserstoffs und der ihm homologen Substanzen die Ansichten

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 92; Pharm. Centr. 1853, 401. - (2) Phil. Mag. [4] VI, 281; Chem. Gaz. 1853, 297.

wasserstoff. weiter entwickelt, welche er schon früher aussprach (1 dass nämlich das Freiwerden von Elementen mitunter de auf beruhe, dass sich mehrere Atome derselben im Mon der Ausscheidung vereinigen. So nimmt er auch für d Einwirkung des Zinks auf wässerige Salzsäure an, es er stehe zuerst Zinkwasserstoff ZnH, und dieser bilde n Wasser HO Zinkoxyd ZnO und freien Wasserstoff HH. Osann (2) beobachtete bei der Einwirkung von amalg mirtem Zink auf eine Lösung von neutralem schwefels. Zin oxyd und von Eisen auf eine Lösung von schwefels. Eise oxydul langsame Entwickelung von Wasserstoffgas, vere er als auf secundären electrischen Strömen beruhend.h trachtet; solche secundare electrische Ströme sind es au seiner Ansicht nach, welche die Auflösung und Wasse stoffentwickelung bei Einwirkung von Metallen auf Saun Er ist geneigt, den electrolytisch sich a verursachen. scheidenden Wasserstoff, ehe derselbe die Gasform in nommen hat, für eine eigenthümliche, electrisch erreg Modification des Wasserstoffs zu halten, weil Kohle od Platinschwamm als negatives Polende bei der Zersetzu schwefelsäurehaltigen Wassers sich mit solchem Wasse stoff beladen und dann die Fähigkeit haben, Silber aus d Lösung von salpeters. Silberoxyd zu reduciren.

Wasser.

Schrötter (3) beobachtete beim Gefrieren von Wass in cylindrischen Gefäsen im luftverdünnten Raum (v. S. 80), dass sich hier zuerst oben eine Eisschicht bilder an welcher sich hohle, mit der Spitze nach unten gekehrt hexagonale Pyramiden in paralleler Stellung zeigten, odann in der zunehmenden Eismasse sich verloren. Ach liche Bildung hohler treppenförmiger, mit der Spitze banach oben, bald nach unten gekehrter hexagonaler Pyrmiden beobachtete Schabus (4) an der unteren Fläche v

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1850, 248. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 38 Pharm. Centr. 1853, 403. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 533. — (4) Wi Acad. Ber. X, 541.

Flusseis. Mittheilungen von Brame (1) über die Schneekrystalle und den Utricularzustand des Wassers geben uns keine Veranlassung, näher auf dieselben einzugehen.

Baumert (2) theilt mit, dass nach Versuchen von Bunsen 1 Volum Wasser unter 760<sup>mm</sup> Druck absorbiren kann:

bei 3°,2 bei 19°,6
Stickgas 0,02189 Vol. 0,01515 Vol.
Sauerstoffgas 0,045526 0,03253 0
Kohlensäuregas 1,5184 0,8545 v

Es läst sich annehmen, dass die Aenderungen der Absorptionscoëfficienten dieser drei Gase den Aenderungen der Temperatur umgekehrt proportional sind, wonach sich dieselben für Temperaturen, die zwischen den oben genannten liegen, leicht interpoliren lassen. Diese Annahme erhält daturch namentlich Begründung, dass nach Baumert's nalysen die Lust, welche in mit reiner atmosphärischer Lust gesättigtem Wasser und in Regenwasser enthalten ist, Sauerstoff und Stickstoff sehr nahe im Verhältnis der Producte aus den relativen Mengen dieser Gase in der atmosphärischen Lust und den Absorptionscoëfficienten derselben enthält, wie sich letztere nach jener Annahme für die Temperatur ableiten, bei welcher die Sättigung statt hatte.

Kremers (3) hat in einer Abhandlung über das Verhältnis zwischen Wassergehalt und Constitution der Salze die Ansicht zu entwickeln gesucht, dass es die schon in den Elementen liegende Affinität zum Wasser sei, welche, in ihren binären Verbindungen noch gesteigert, als eine der Hauptursachen des in den Salzen auftretenden größeren oder geringeren Wassergehaltes anzusehen sei. Er vergleicht saure und basische Salze, um zu zeigen, das in einem Salze die Menge des Krystallwassers mit zunehmendem electronegativem Bestandtheil wachse, mit zunehmendem electropositivem Bestandtheil dagegen abnehme.

45561

<sup>(3)</sup> Instit. 1853, 272. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 14. — Pogg. Ann. LXXXVIII, 387; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 815.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetsungen.

H. Rose hat seine Untersuchungen über das Verhaten des Wassers gegen Borsäure in bors. Salzen (1) gesetzt.

Hinsichtlich der Verbindungen von Silberoxyd mit Bo säure fand er Folgendes (2). Concentrirte Lösungen gle cher Atomgewichte salpeters. Silberoxyds und minfach-bor Natrons gaben in der Kälte einen käsigen schmutziggelbe Niederschlag, der fast ganz aus AgO, BO<sub>3</sub> + HO mit m sehr wenig freiem Silberoxyd gemengt bestand und bei de Auswaschen mit kaltem Wasser fast alle Borsäure verlo Bei dem Mischen kochender Lösungen entständ ein braum Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen noch dunkk wurde und nur aus Silberoxyd bestand. - Concentris Lösungen gleicher Atomgewichte salpeters. Silberoxyds un zweifach-bors. Natrons gaben in der Kälte einen weißet Niederschlag, welcher unausgewaschen 3 AgO auf 4 BC enthielt (aber er hat nicht immer diese Zusammensetsting beim Auswaschen sich bräunte und dann 4 AgO auf 5 BC enthielt. Beim Mischen kochender Lösungen entstand ei erst weißer, dann schmutzig-grauer Niederschlag, welche unausgewaschen die Zusammensetzung AgO, BO, + Ho ergab und bei längerem Kochen mit der Flüssigkeit un Auswaschen mit heißem Wasser alle Borsäure verlor.

Hinsichtlich der Eisenoxydverbindungen der Borsäustellte Rose gleichfalls Versuche an (3). Schwefels. Esenoxyd-Ammoniak, mit überschüssigem einfach-bors. Natre in der Kälte gefällt, gab einen voluminösen Niederschlaunausgewaschen bei 100° getrocknet im Wesentlicht 4 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BO<sub>3</sub> + HO) + (NaO, BO<sub>3</sub> + 2 HO), welcher bei

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 311 ff. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI. 482; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 43; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI. 225; J. pr. Chem. LVIII, 382; Pharm. Centr. 1853, 205; Chem. Ga. 1858, 232; Instit. 1853, 263. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 478; i Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 363; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 22 J. pr. Chem. LIX, 446; Pharm. Centr. 1853, 524; Chem. Gaz. 185404; Instit. 1853, 360.

Trocksen keine Kohlensäurs aus der Luft anzog, aber durch Bindute des Auswaschen mit kaltem Wasser und nachheriges Trocknen chemischen Zersetsun**bei 100°** zu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BO<sub>3</sub> + HO) + 5 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HO) wurde. Bei Anwendung von zweifach-bors. statt einfach-bors. Natrons entstand gleichfalls ein hellbrauner voluminöser Niederschlag, bi 100° getrocknet im Wesentlichen 4 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BO<sub>3</sub> + HO) + (NaO, 2 BO<sub>3</sub> + 5 HO), welcher durch Auswaschen mit kaltem Wasser und nachheriges Trocknen bei  $100^{\circ}$  zu  $(Fe_2O_3, BO_3 + HO) + 8 (Fe_2O_3, HO)$  wurde.

Despretz (1) hat, im Anschluss an seine früheren Kohlenstoff. Versuche überidie Verflüchtigung des Kohlenstoffs (2), über künstliche Krystelle von Kohlenstoff Folgendes mitgetheilt. Als im luftleeren Raum zwischen einem Kohlencylinder (aus Zuckerkohle) und einem Platindrahtbüschel bei 3 bis 6 Cen-Abstand der durch einen Inductionsstrom hervorgebrachte electrische Lichtbogen etwa einen Monat lang unterhalten worden war, zeigte sich an den Platindrähten ein Absatz von Kohle, welcher stellenweise krystallinisch war und hier unter dem Mikroscop durchscheinende Octaëderfragmente erkennen ließ, deren Härte dem des Diamant-Pulvers vergleichbar war. Unter sonst gleichen Umständen schied sich an einer dem Kohlencylinder gegenüber stehenden polirten Platinplatte nichts Krystallinisches ab. — Als ein schwacher electrischer Strom länger als 2 Monate durch Kohle als positives, durch Platin als negatives Polende in schwach angesäuertes Wasser geleitet worden war, zeigte sich der Platindraht mit einer schwarzen Schichte bedeckt. Bei 6monatlicher Einwirkung eines schwachen electrischen Stroms auf mit Alkohol verdünnten flüssigen Chlorkohlenstoff (welchen?) überzog sich das kupferne positive Polende mit grünlichen Krystallen, das aus Platin bestehende nega-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 369. 443; Instit. 1853, 803. 817; Arch. Ph. nat. XXIV, 281; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 226; J. pr. Chem. LXI, 55: Pharm. Centr. 1853, 733. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 85 ff.; f. 1850, 252.

tive mit einer bräunlichen warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Substanz, deren Härte der des bei dem Versuch mit dem Inductionsstrom erhaltenen Products nahe kam.

Kohlenskure.

Nach Malaguti (1) bringen Kohlensäure und Borsäure nicht bloß die weinrothe Färbung der Lackmustinctur hervor, welche man bisher für jene schwachen Säuren als charakteristisch betrachtete, sondern auch die zwiebelrothe, sobald sie nur in genügender Menge einwirken. Verdünnte Lackmustinctur färbt sich beim Sättigen mit Kohlensäure unter dem Druck von 11 bis 2 Atmosphären zwiese belroth; durch Entweichen von Kohlensäure geht diese Färbung ins Weinrothe über. Heiß gesättigte Lösung vor Dn Borsäure giebt mit Lackmustinctur zwiebelrothe, kalt gestättigte weinrothe Färbung. — Wird Lackmustinctur bestein verstärktem Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so wirder Farbstoff zersetzt.

Boron.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 206; J. pr. Chem. LIX, 60; A. Ch. Pharm. LXXXVIII, 227.—(2) J. pharm. [3] XXIII, 48.—(3) Compt. rend. XXXVI, 229; Instit. 1853, 42; J. pr. Chem. LVIII, 875.
(4) Compt. rend. XXXVI, 327; Instit. 1853, 67; J. pr. Ch. LIX, 1
Pharm. Centr. 1853, 208.—(5) Compt. rend. XXXVI, 495.

les Oberrheins; vgl. den Bericht über Mineralwasserana- Borsaure. ysen). - Ueber ein von Lecanu untersuchtes borsäurenaltiges Naturproduct aus Südamerika vgl. den Bericht über Mineralogie.

Hinsichtlich der Reaction der Borsäure auf Lackmusinctur vgl. S. 320, hinsichtlich Verbindungen derselben mit Wasser und Metalloxyden S. 318.

Das zweifach-bors. Ammoniak NH<sub>4</sub>O, 2BO<sub>3</sub> + 4HO Bors. Ammoniak. pildet nach Rammelsberg (1) quadratische Krystalle,  $P.0 P.\infty P.\infty P\infty. P\infty$ ; für P ist die Hauptaxe = 0,8283, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 114°55', in den Seitenkanten 99°2'. Das vierfach-bors. Ammonial NH<sub>4</sub>O, 4 BO<sub>3</sub> + 7 HO krystallisirt rhombisch und zeigt prismatische Combinationen von  $\infty$  P.  $\infty$  P  $\infty$  . P2.  $\overline{P}\infty$ ; Verhältnis der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,6289: 1: 0.7522;  $\infty P : \infty P = 115^{\circ}40'$  und  $64^{\circ}20'$ ,  $P = 12^{\circ}2$  in den Endkanten = 128°54' und 114°18', in den Seitenkanten 87º 42'.

Puttfarcken (2) schliesst aus Versuchen mit käuf- Phosphor. lichem (wie es scheint, unreinem) amorphem Phosphor, derselbe möge ein niedriges Oxyd des Phosphors sein. -Schönbein (3) besprach, dass der amorphe Phosphor, im Gegensatz zum gewöhnlichen, das Sauerstoffgas nicht zu ozonisiren vermag, und findet den Grund dafür darin, dass der erstere als solcher nicht verdampfen kann; die mangelnde Ozonbildung sei wiederum die Ursache, dass der amorphe Phosphor an der Luft nicht die langsame Verbrennung zeigt.

J. W. Slater (4) hat die Einwirkung des Phosphors, Schwefels, Arsens und Antimons auf mehrere Salze untersucht. — Uebermangans. Kali wird durch Phosphor, gepulvertes Antimon, Arsen und Schwefel (durch letzteren lang-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 20. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 136; Pharm. 1853, 691. — (3) J. pr. Chem. LX, 154. — (4) Chem. Gaz. 1853, 29; J. pr. Chem. LX, 247.

Phosphor.

sam) schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Außer Manganhyperoxyd bilden sich phosphors., schwefels. oder antimons. Kali. - Einfach- und zweifach-chroms. Kali werden durch Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch selbst nach längerer Zeit nicht vollständig zersetzt, unter Bildung von phosphors. Kali und Ausscheidung von phosphors. Chromoxyd; Schwefel wirkt nicht ein. Chroms. Kupferoxyd wird beim Kochen mit Phosphor zu Kupfer, Phosphorkupfer und phosphors. Chromoxyd, und die grüne saure Lösung enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure und phosphors. Chromoxyd. Chroms. Bleioxyd scheint beim Kochen mit Phosphor oder Arsen nicht merklich zerlegt zu werden. - Nach dem Kochen einer Lösung von chlors. Kali mit Phosphor enthält die Flüssigkeit phosphorigs. und phosphors. Kali und Chlorkalium; nach dem Kochen mit Arsen arsens. Kali und Chlorkalium. - Salpeters. Baryt wird beim Kochen mit Phosphor nicht zerlegt; nach längerem Kochen mit Arsen bildet sich arsenigs. Baryt und freie arsenige Säure. Salpeters. Bleioxyd wird beim Kochen mit Arsen nicht verändert, beim Kochen mit Phosphor scheidet sich phosphors. Bleioxyd aus. Salpeters. Kupferoxyd in concentrirter Lösung mit Phosphor gekocht zersetzt sich zu Kupferoxyd und etwas Phosphorkupfer, in verdünnter Lösung gekocht giebt es metallisches Kupfer, Phosphorkupfer und Phosphorsäure; mit Arsen gekocht giebt es arsenigs. Kupferoxyd.

Phosphor-

Fresenius (1) hat Bunce's Angabe (2) über die Verflüchtigung der Phosphorsäure beim Eindampfen eines phosphors. Salzes mit Salzsäure oder Salpetersäure geprüft, und Bunce's Irrthum darauf beruhend gefunden, dass dieser die ganze Menge der Phosphorsäure im Rückstand durch Ausfällen als phosphors. Magnesia-Ammoniak zu bestimmen suchte, bevor die gebildete Pyrophosphorsäure

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 216; Pharm. Centr. 1853, 892. — (2) Jahresber. f. 1851, 613.

wieder vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure überge- Phosphor-Die Säure im gewöhnlichen phosphors. Natron wird beim Abdampfen der Lösung des Salzes mit Salzsäure oder Salpetersäure bei 100° nicht verändert, aber beim Erhitzen des durch Eindampfen von gewöhnlichem phosphors. Natron mit überschüssiger Salzsäure bei 100° erhaltenen Rückstands auf 150° bildet sich saures pyrophosphors. Natron (2 NaO, HO, PO<sub>s</sub> + ClH = NaO, HO, PO<sub>s</sub> + NaCl + HO) und bei starkem Glühen neben pyrophosphors. auch metaphosphors. Natron (2 [NaO, HO, PO<sub>5</sub> + NaCl] = 2 NaO,  $PO_s + NaO_s + NaCl + ClH + HO)$ ; Verflüchtigung von Phosphorsäure trat auch im letzteren Falle nicht ein.

Brame (1) hat untersucht, ob der derbe Schwefel von Schwefel. Sicilien amorph oder krystallinisch sei, und ist zu dem Resultat gekommen, derselbe sei ein Aggregat von Rhomben-Brame hat ferner (3) die Eigenschaften octaëdern (2). des Schwefels in seinen beiden dimorphen Modificationen verglichen und versucht, die Verschiedenheiten aus der Anwesenheit von Schwefel im utricularen Zustand in der monoklinometrischen Modification zu erklären. Auch hat Brame (4) noch Mittheilungen über den krystallisirten Schwefel von Gouadeloupe und Vulcano gemacht, welchem er Entstehung aus dem utricularen Zustande zuschreibt. Brame (5) machte endlich noch darauf aufmerksam, dass der Uebergang des Schwefels aus der amorphen und aus der monoklinometrischen Modification in die rhombische durch Einwirkung des Sonnenlichts, und zwar durch die chemisch wirksamen Strahlen desselben, bedeutend beschleunigt wird.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 217. - (2) Wäre dieser Schwefel je amorph gewesen, hätte er mit der Zeit zu einem Aggregat rhombischer Octaeder sich umwandeln müssen. - (3) Compt. rend. XXXVII, 334; Instit. 1858, 804; J. pr. Chem. LX, 176; Pharm. Centr. 1858, 694. - (4) Compt. rend. XXXVII, 784. - (5) Instit. 1853, 305.

Bchwefe:

Nach Wöhler (1) tritt bei plötzlicher Mischung einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid mit dem 50 - bis 100 fachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers momentane tiefblaue Färbung der Flüssigkeit ein, welche letztere gleich darauf von gefälltem Schwefel weiß wird. Alle Versuche, die blaue Färbung zu fixiren oder ihre Ursache zu erfahren, waren erfolglos.

Schwefelsäure. J. Löwe (2) empfiehlt, zur Befreiung der Schwefel— säure von Oxydationsstufen des Stickstoffs, der auf etwa 110° erhitzten concentrirten Säure kleine Portionen trockenen er Oxalsäure zuzusetzen, bis eine abgekühlte Probe der Säure re sich mit schwefels. Eisenoxydul nicht mehr röthet; durch ch das sich entwickelnde Kohlenoxyd werden die höheren en Oxydationsstufen des Stickstoffs zu Kohlensäure und Stick koxydgas zerlegt, welches gleichzeitig entweiche. Zur Darastellung arsenfreier Schwefelsäure empfiehlt er, die concentrativite Säure bei gutem Luftzug in einer flachen Schale zu erhitzen, und unter stetem Umrühren kleine Portione en gepulverten Chlornatriums einzutragen, wo sich das Arsen en als Chlorarsen verflüchtige.

Marignac (3) hat Versuche über den Schmelzpunkt und das Sieden der Schwefelsäure und ihrer Hydrate missitgetheilt. — Schwefelsäure, welche etwas weniger Wasser enthält als dem Hydrate SO<sub>3</sub>, HO entspricht, wird bei Erkaltung auf — 4 bis — 6° zu erstarrendem Hydrat SO<sub>3</sub>, HO und flüssig bleibender stärkerer Säure. Das Hydrat SO<sub>3</sub>, HO, durch öfteres Krystallisiren und Abgiefsen des Flüssigbleibenden gereinigt, schmilzt erst bei 10°,5 (peschmolzen kann es lange noch weit unter dem Schmelschaft geleiben); sein spec. Gew. ist, bezogen sauf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, 1,854 bei

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 373. — (2) Jahresber. des physik. Vereius zu Frankfurt a. M. f. 1852 bis 1853, 41. — (3) Arch. ph. mat. XXII, 225; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 184; J. pr. Chem. LXI, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 228; Pharm. Centr. 1854, 161.

P, 1,842 bei 12°, 1,834 bei 24°; schon bei 30 bis 40° be- Schwefelinnt es zu rauchen und giebt es wasserfreie Schwefelsäure b. während eine an Wasser reichere Säure zurückbleibt, lie zuletzt den constanten Siedepunkt 338° zeigt. Diese etztere Säure, welche auf 1 Aeg. SO, etwa 1- Aeg. Wasser enthält, ist es nach Marignac, welche bei dem oncentriren von Schwefelsäure durch Einkochen stets eralten wird; letztere Säure, die man bisher meist für das eine Hydrat SO<sub>3</sub>, HO gehalten hatte (1), gefriert bei - 0°,5, ber der von dem Flüssigbleibenden getrennte erstarrte Cheil nimmt bei wiederholtem Krystallisiren durch theilreises Gefrierenlassen den Schmelzpunkt 10°,5 an. - Den chmelzpunkt des Hydrats SO3, 2 HO fand Marignac ei 8º,5; in stark rauchender Säure bildeten sich schon bei ewöhnlicher Temperatur Krystalle, die nach dem Trennen on dem flüssig Gebliebenen und wiederholtem Krystalliiren den Schmelzpunkt 35° und die Zusammensetzung SO<sub>2</sub>, HO ergaben. – Den Schmelzpunkt der wasserreien Schwefelsäure fand Marignac sehr veränderlich, leich nach dem Erstarren bei etwa 180, während länger chon erstarrte Säure selbst bei 100° nicht vollständig chmolz. Er ist der Ansicht, dass zwei Modificationen der rasserfreien Schwefelsäure existiren, deren eine, bei 180 chmelzende, bei der Destillation und dem Schmelzen der nderen entsteht und nach dem Erstarren bald in die letzere übergeht, während diese andere erst bei etwa 100° chmilzt and dies wahrscheinlich nur, indem sie hierbei urch Verflüchtigung zu der ersten Modification wird.

Wöhler (2) hat die von ihm bei der Darstellung von schwefeltissigem Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Waserstoffschwefel in einer zugeschmolzenen Röhre schon rüher (3) wahrgenommenen farblosen Krystalle, die beim

<sup>(1)</sup> Auf eine solche Säure bezog sich Jacquelain's Bestimmung es Schmelspunktes; vgl. Jahresber. f. 1850, 263. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 376. — (8) Ann. Ch. Pharm. XXXIII, 125.

Rchwefelwasserstoff. Oeffnen der Röhre unter Aufkochen sogleich verschwin und wohl ein Hydrat des Schwefelwasserstoffs sind, wies holt beobachtet. Bedingung für die Bildung dersel scheint zu sein, dass mit säurefreiem Wasserstoffschwetwas Wasser in die Röhre eingeschlossen und dieses undem Druck des condensirten Schwefelwasserstoffs mit it terem in Berührung gebracht wird. Unter diesem Drerhalten sich die Krystalle bei gewöhnlicher Tempers aber bei 30° zeigen sie lebhafte Gasentwickelung und gehen sie rasch zu Wasser; hat die Röhre wieder mitt Temperatur angenommen, so bildet sich sehr bald wirdas krystallinische Hydrat.

Bchwefelphosphor. Nach einer Beobachtung von Wicke (1) bildet bei Berührung von Schwefel und Phosphor unter Waschon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig die flüs Verbindung P<sub>2</sub>S; bei Anwendung von Phosphor und Schfel im Gewichtsverhältnis 4:1 verschwinden beide ständig unter Bildung einer blassgelben Flüssigkeit, die im directen Sonnenlicht trübt, im Dunkeln wieder wird. Bei Anwendung von mehr Schwefel erhält man diese Art nicht eine an Schwefel reichere Verbindt sondern nur eine Auflösung von Schwefel in der vor gehenden Verbindung, oder ein Gemenge einer solc Auflösung mit überschüssigem Schwefel.

Schwefolmetalle. Fremy (2) hat seine Untersuchungen über die du Wasser zersetzbaren Schwefelmetalle, welche er durch wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxyde bei höh Temperatur erhielt, jetzt vollständiger mitgetheilt, und tragen nach, was zur Vervollständigung seiner früh Angaben (3) dient. — Das Schwefelsücum SiS, entstets bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kie erde bei höherer Temperatur, rascher bei Anwend

Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 115; Pharm. Centr. 1858, 804
 Compt. rend. XXXVI, 178; J. pharm. [8] XXIII, 161; J. pr. C
 LIX, 11; Pharm. Centr. 1858, 113; Chem. Gaz. 1853, 261; ausfüh
 Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 312. — (3) Jahresber. £. 1852, 341.

Bchwefel-

freier, als in Verbindungen (Feldspath, Glas z. B.) enthaltener Kieselerde, rascher bei Anwendung amorpher, als krystallisirter Kieselerde; die Darstellung gelingt am leichtesten beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über (in einer Porcellanröhre auf Kapseln von Kohle liegende) stark glühende Kügelchen aus Kienruss und gefällter Kieselerde, die vorher mit Zusatz von etwas Oel geformt und geglüht worden waren. Das Schwefelsilicium setzt sich in dem kälteren Theil der Porcellanröhre in langen seideartigen Nadeln ab. Im reinen Zustand löst es sich vollständig in Wasser, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselerde, die in Wasser gelöst bleibt: schon durch feuchte Luft wird es rasch zersetzt. Salpetersäure bildet damit Schwefelsäure, in Lösung bleibende Kieselerde und reichliche Abscheidung von Schwefel; Alkohol und Aether wirken darauf schon in der Kälte ein und bilden schwefelhaltige, von Fremy später genauer beschreibende organische Verbindungen. - Das Schwefelboron BoS, wird in derselben Weise wie das Schwefelsilicium dargestellt (1), welches letztere sich auch (wegen des Kieselerdegehalts des Apparats) gleichzeitig bildet; das Schwefelsilicium ist weniger flüchtig, und bei Vorlegung einer mit einer Kältemischung kalt gehaltenen Vorlage bleibt bei Durchleiten eines raschen Stroms von Schwefelkohlen-Stoffdampf durch die Porcellanröhre das Schwefelsilicium fast ganz in dem kälteren Theil der Röhre, während das Schwefelboron sich mit dem überschüssigen Schwefelkohlenatoff in der Vorlage verdichtet und nach dem Abfiltriren des letztern (am besten in einer Wasserstoffgasatmosphäre) als ein fester, gelblichweißer, manchmal krystallinische Büschel Sender Körper zurückbleibt, dessen Geruch stechend und weflig ist und die Augen angreift. Das so erhaltene Sch wefelboron löst sich in Wasser rasch unter Entwicklung

<sup>(1)</sup> Ohne Zusatz von Kohle wird die Borsäure durch den Schwefelenstoff nicht zerzetzt.

schwefelmetalle.

Selen.

von Schwefelwasserstoff, Bildung von Borsäure und Ab-von einer höheren Schweflungsstufe beigemischt ist); in in einem Wasserstoffstrome erhitzt schmilzt es und giebt es eine geringe Menge Schwefel ab, und der Rückstand entwickelt Schwefel mit Wasser noch reichlich Schwefelwasserstoff; es wirk auf Alkohol und auf Aether ein und bildet damit schwefel- I = haltige Producte. – Zur Darstellung des Schwefelahminium Al<sub>2</sub>S<sub>2</sub> wird Schwefelkohlenstoffdampf über hellroth glühende Ede (nicht mit Kienruss gemengte) Thonerde geleitet; dasselbe cbe ist nicht flüchtig und bleibt als glasige geschmolzene Masse se zurück, die durch Wasser augenblicklich unter Entwicke - elung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von (im im verdünnten Säuren löslicher) Thonerde zersetzt wird. Wasserdampf zersetzt das rothglühende Schwefelaluminium unte Ausscheidung von Thonerde in Form kleiner durchsichtige Körner von der Härte des Corunds, welche indessen kein-Krystallgestalt erkennen ließen. - Schwefelmagnesium erhällstilt man leicht beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdamp pf über stark rothglühende Magnesia, die auf Kapseln vo Kohle liegt. Es ist nicht flüchtig, löst sich in kaltem Wassel ser nur wenig und wird in dieser Lösung bei gewöhnlich er Temperatur nur langsam, schneller beim Erhitzen durcent das Wasser zersetzt; die hierbei sich abscheidende Magnesi als ist amorph. Bei kürzerer Einwirkung von Schwefelkohler = -stoff auf Magnesia enthielt das Product mehr, bei länger Einwirkung weniger Magnesium, als der Formel MgS en spricht. - Beryllerde liess sich, für sich oder mit Koh - hle gemengt, durch Schwefelkohlenstoff nicht in Schwefelbery lium umwandeln; Zirkonerde gab Schwefelzirkonium in stahen ahlgrauen Blättchen; rohe Yttererde gab eine graue Schwese 16verbindung, die das Wasser auch in der Hitze nicht zestersetzte, aber mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelte.

Schaffgotsch (1) hat zahlreiche Versuche über des

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 66; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 312.

spec. Gewicht des Selens in den verschiedenen Zuständen desselben angestellt. Bei 20° ergab rasch erkaltetes (amorphes) Selen, wenn frei von Luftblasen, das spec. Gew. 4,276 bis 4,286. Solches Selen, das nach dem Schmelzen sehr langsam erkaltet war und körnige Structur zeigte, ergab das spec. Gew. 4,796 bis 4,805. Blutrothes flockiges Selen, wie es aus der Lösung in wässerigem schwefligs. Natron durch Säuren abgeschieden wird, ergab das spec. Gew. 4,245 bis 4,275; solches, das durch Erwärmen in Wasser auf 50° grauschwarze Färbung angenommen hatte, 4,250 bis 4,277.

Sigwart (1) fand Jod in dem an zerstörten Organismen reichen bituminösen Schiefer der Liasformation und den Schwefelquellen Württembergs; im Wasser von Sebastiansweiler, dem Schwefelwasser von Boll und von Reutlingen ist das Jod in größerer Menge als in den Salzsoolen enthalten. Klobach (2) fand Jod in der Asche des Torfs von Gifhorn in Hannover. Riegel (3) fand Jod in der Asche von Steinkohlen, von Torf und verschiedenen Pflanzen, Meer- und Süsswasserkrebsen, Froschschenkeln. Macadam (4) theilte die negativen Resultate seiner frühern Versuche (5) über den Jodgehalt von Luft und Regenwasser nochmals mit und fügt bei, dass er auch in 36 Gallonen Schneewasser kein Jod nachweisen konnte. Den Angaben Chatin's (6) über den Jodgehalt der Luft in Gegenden, wo der Kropf selten ist, entgegen fand Lohmeyer (7) kein Jod in Natronlauge, durch welche er zu Göttingen mehr als 4000 Liter atmosphärischer Luft hatte streichen lassen; kein Jod auch in Eiern und in Milch. Casaseca (8) Jod.

<sup>(1)</sup> Württemb. naturw. Jahreshefte, 9. Jahrg. (1853), 43; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 173; vgl. Jahresber. f. 1849, 251. 822. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 133; vgl. Jahresber. f. 1850, 268. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 193. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VI, 166. — (5) Jahresber. f. 1852, 343. — (6) Jahresber. f. 1850, 267 f.; f. 1851, 319. 320; f. 1852, 341. — (7) Nachrichten d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1853, Nr. 9, 131; Pharm. Centr. 1853, 441; Phil. Mag. [4] VI, 237; Instit. 1853, 289. — (8) Compt. rend. XXXVII, 348; J. pr. Chem. LX, 290.

fand nur eine geringe Spur Jod in dem Wasser des Fluss Jod. Almendares auf Havanna (wo der Kropf sehr selten is keines in der Asche dort gewachsener Bananen und d Maises, eine Spur davon in Kresse, keines in 10 Liter de gefallenen Regenwassers. Martin (1) fand kein Jod 14 Liter Regenwasser, welches zu Marseille bei heftige Südwind gefallen war. Barreswil (2) erinnert an die hä fige Verunreinigung von Reagentien mit Spuren von Je und glaubt, dass die Angaben über das Vorkommen v Jod theilweise auf der Vernachlässigung dieser Verunrei gungen beruhen. Chatin (3) giebt in Beziehung auf ( Mittheilungen Casaseca's und Martin's an, dass er Quellwasser von Guyana und in Flusswasser von Gouad loupe, in Tabak von Havanna und in französischem. Regenwasser von Nizza, Cette und Montpellier, in Cisterne wasser von Cette, in Quellwasser aus der Umgegend v Marseille Jod gefunden habe. Er weist ferner (4) die neg tiven Resultate von Macadam und von Lohmeyer : auf mangelhaften analytischen Verfahren beruhend zurüs Eine genaue Beschreibung des von Chatin selbst z 'Aufsuchung kleiner Mengen Jod angewendeten Verfahre ist indess noch nicht bekannt geworden.

Jodskure.

Rammelsberg (5) fand die Krystalle des Jodsäus hydrats, welche man nach dem Zersetzen von jods. Bar durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem ei gedampften Filtrat erhält, rhombisch, das Verhältn der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Haupta = 0,58905:1:1,1903. Die Krystalle zeigen  $\infty$  P.  $\check{\mathbf{P}} \infty .0$  mit untergeordnetem ½  $\check{\mathbf{P}} \infty$  und 2  $\check{\mathbf{P}} \infty$ , im brachydi gonalen Hauptschnitt ist  $\infty$ P:  $\infty$  P=119°0′,  $\check{\mathbf{P}} \infty$ :  $\check{\mathbf{P}} \infty$ =80°. Die Krystalle sind durchsichtig und glasglänzend, tafelart

Compt. rend. XXXVII, 487; Instit. 1853, 384; J. pr. Che
 LXI, 62. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 346; Pharm. Centr. 1853, 830.
 Compt. rend. XXXVII, 723 (auch 958); J. pharm. [3] XXV, 196.
 Instit. 1853, 290; J. pharm. [3] XXV, 192. — (5) Pogg. Ann. XC, 1

durch Vorherrschen von 0 P und verlängert ausgebildet in Jodesure. der Richtung der Brachydiagonale, deutlich spaltbar nach O P, wenig nach  $\infty$  P.

Die Krystalle des jods. Natrons NaO, JO<sub>5</sub> + 10 HO sänd nach Rammelsberg rhombisch; Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9534:1:0,6607; vorherrschend sind  $\infty$  P.  $\infty$  P  $\infty$  .  $\infty$  P  $\infty$  . P, untergeordnet P  $\infty$ . P:P in den Endkanten 119°56' und 123°0', in den Seitenkanten 87°30';  $\infty$  P: $\infty$  P = 92°45' und 87°15'. Die Krystalle sind in der Richtung der Hauptaxe prismatisch ausgebildet, die Flächen von P zeigen sich fast immer von sehr ungleicher Ausdehnung.

Brom

M. Hermann (1) untersuchte die ölartige organische Verbindung, welche bei der Darstellung des Broms aus der Mutterlauge der Schönebecker Saline zugleich mit dem freien Brom erhalten wird und bei der Behandlung des rohen Broms mit Kali ungelöst bleibt (2). Sie lässt sich durch Behandlung mit Kali farblos erhalten, färbt sich aber am Lichte bald wieder roth, hat 2,55 spec. Gew., ist nicht ohne Zersetzung destillirbar (bei dem Erhitzen steigt der Siedepunkt von 118° an). Die Zusammensetzung des über trockenem Baryt und Chlorcalcium gestandenen Oels fand Hermann entsprechend der Formel C2HBr2. Bei dem Auftropfen des Oels auf glühende Glasstücke bildeten sich Kohle, gefärbte Krystalle, ein schwarzrothes Oel, Bromserstoff und brennbare Gase; die Krystalle ließen sich Aether und Terpentinöl umkrystallisiren und ergaben, riederholt bei 120 bis 130° sublimirt (vor dem Sublimiren

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 284; J. pharm. [3] XXV, 76. Auch die Darstellung des Broms zu Schönebeck ist hier beschrieben. — (2) Ein ähnliches Oel wurde schon früher bei der Darstellung des Broms beobachtet El. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV,685) und für C,H,Br, Hermann hält das von ihm untersuchte Oel bestimmt von von Poselger (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 380) in käuflichem gefundenen Bromkohlenstoff CBr, der indess fast dieselbe Zusamsetzung hat, für verschieden.

schmelzen sie), die Zusammensetzung C<sub>4</sub>Br. – Ueber die Entstehung dieses Bromkohlenwasserstoffs wurde Nicht-Sicheres ermittelt.

Chlor.

Wöhler (1) beobachtete, dass Chlorhydrat, welche unter gewöhnlichem Druck (auch in einer Atmosphäre vo Chlorgas) schon bei einigen Graden über 0° zu Chlor un Wasser zerfällt, sich in einem zugeschmolzenen Rohre selb bei Sommertemperatur großentheils unzersetzt erhält, ur erklärt diess dadurch, dass unter dem erhöhten Druck dem durch theilweise Zersetzung des Chlorhydrats frei gewo denen Chlorgases das übrige Chlorhydrat noch bei ein Temperatur bestehen könne, bei welcher es unter nied gerem Druck sich zerlegt. Wird ein solches Rohr auf bis 40° erwärmt, so tritt die Zersetzung des Chlorhydrands zu Wasser und zu flüssigem Chlor ein, aber nach de Erkalten wird, selbst im Sommer, das krystallisirte Chl hydrat allmälig regenerirt. Wöhler beobachtete no das in einem zugeschmolzenen Rohr, in welchem Chl hydrat durch anhaltende Einwirkung der Sonnenstrahlen Sommer erwärmt und zu Wasser und liquidem Chlor ze setzt wurde, letzteres nicht die unter gewöhnlichem Dru im Lichte stattfindende Zersetzung des Wassers und E wickelung von Sauerstoff bewirkte; bei mittlerer Temperat vereinigte sich das liquide Chlor wieder allmälig mit de Wasser zu krystallisirtem Hydrat.

Chlors. Natron. Rammelsberg (2) giebt an, an den Krystallen chlors. Natrons, an welchen der Würfel, das Tetraëder und das Rhombendodekaëder schon früher beobachtet war auch schiefe Abstumpfungen der Würfelkanten durch Pentagondodekaëder  $\frac{2 \text{ O} \infty}{2}$ , wahrgenommen zu hab en. Letztere parallelflächige Hemiëdrie kommt sonst mit einer geneigtflächigen (dem Tetraëder) nicht zusammen vor.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 374; Pharm. Centr. 1858, 5; Instit. 1854, 156. – (2) Pogg. Ann. XC, 15.

Städeler (1) empfiehlt zum Aufbewahren wässeriger Flussäure Flaschen von Gutta-Percha, die selbst durch starkrauchende Säure während längerer Zeit nicht bemerkbar angegriffen werden.

L. Smith (2) empfiehlt zur Bereitung von Stickoxydul, Stickstoff. Chlorammonium mit Salpetersäure zu erwärmen; die Gasentwickelung geht zwischen 60 und 71° vor sich; das durch eine Waschflasche mit Wasser geleitete Gas enthält noch etwas Chlor und wenig freien Stickstoff, und zeigt nach dem Entfernen des Chlors durch Waschen mit etwas Kalkwasser oder Natronlösung die Eigenschaften des reinen Stickoxyduls. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure bilden sich salpetrige Dämpfe, bei Anwendung verdünnterer nicht.

Jaffé (3) bestreitet die von Bence Jones (4) ge- Salpetermachten Angaben über die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure innerhalb des thierischen Organismus, und erklärt die von Jones an dem Destillat von mit Schwefelsäure versetztem Harn nach Price's Verfahren (5) erhaltenen und auf Salpetersäure gedeuteten Reactionen als durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Jodwasserstoff verursacht.

J. Pierre (6) giebt an, bei einer Wiederholung seiner Atmosphart-Versuche über den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft (7) denselben viel kleiner als bei der ersten Versuchsreihe gefunden zu haben. Nach neunmonatlicher, mit 4015 Liter Luft, welche bei Caën in der Höhe von 8 Meter über dem Boden geschöpft war (8), angestellter Beobachtung ergaben sich, nach Berücksichtigung des in den Reagentien enthaltenen Ammoniaks, 0,65 Milligramm Ammoniak auf

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 137. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 240 5 Chem. Gas. 1853, 250; Pharm. Centr. 1853, 351; J. pr. Chem. 181. - (8) J. pr. Chem. LIX, 238. 512; Phil. Mag. [4] VII, 381. (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 322. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 626. **(6)** Compt. rend. XXXVI, 694; Instit. 1853, 132; ausführlicher Ann. phys. [3] XXXIX, 428. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1852, 356. — Bei der ersten Versuchsreihe hatte diese Höhe 3 Meter betragen.

1 Cubikmeter Luft, also etwa ½ Milliontheil vom Gewichender Luft. Die Ursache der Differenz zwischen diesem und dem früheren Resultat läst Pierre unentschieden.

Ammoniak.

Mittheilungen von Viale und Latini (1) über da Vorkommen des Ammoniaks in Wasser, Pflanzen und de atmosphärischen Luft enthalten nichts wesentlich Neues.

Metalle im Aligemeinen. Metallreductionen.

Die zuerst von Bucholz (2) beschriebene Thatsach dass an einem Zinnstab, welcher in concentrirté Zinnchlorür lösung und vorsichtig darauf geschichtetes Wasser tauch Zinn alsbald krystallinisch ausgeschieden wird, veranlasst Wöhler (3), dnrch Hiller auch das Verhalten ander Metalle unter ähnlichen Umständen untersuchen zu lasse Bei dem Zinn ergab sich, dass zur Bildung größerer Kr stalle die Lösung des Zinnchlorürs sauer sein muß, wo sice L dann an der Berührungsgrenze der Chlorürlösung und d Wassers Krystalle bilden, während von dem in die erste der des reducirten etwa wie 7 zu 6 verhielt) ohne Wassestoffentwickelung aufgelöst wird. Bei Anwendung neutral Zinnchlorürlösung bilden sich die Zinnkrystalle nicht an d Berührungsgrenze, sondern an dem in der Chlorürlösu stehenden Theil des Zinns, aber nur spärlicher und Form kleiner Blättchen. - Taucht blankes Kupfer in ei neutrale concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd uzzed vorsichtig darüber geschichtetes Wasser, so bedeckt si nach einiger Zeit seine ganze Oberfläche mit kleinen brau ==rothen Kupferoxydulkrystallen, und später bilden sich au kleine glänzende Krystalle von metallischem Kupfer; der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten löst sich viel K pfer auf. Aehnlich, jedoch weniger wirksam, verhält si - h eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd; in einer Kupf chloridlösung bedeckt sich metallisches Kupfer nur

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIII, 376. — (2) Gehlen's neues allg Journ. d. Chem. III, 324 u. 423. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXX 253; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 58.

kleinen farblosen Krystallen von Kupferchlorür, ohne Re- Metall-reductionen. duction von Metall. - Zink, in eine concentrirte Zinkchlorürlösung und darüber geschichtetes Wasser tauchend, bedeckt sich namentlich unten mit grauen Warzen von metallischem Zink, und an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten wird viel Zink aufgelöst. Cadmium verhält sich bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Cadmiumoxyd ganz ähnlich, wird aber mehr pulverförmig reducirt. Blei reducirt aus einer mit Wasser überlagerten Lösung von neutralem salpeters. oder essigs. Bleioxyd Blei in kleinen glänzenden Krystallen, deren Vermehrung jedoch bald auf-Wismuth reducirt aus einer Lösung von Wismuthchlorür, auf die zuerst Salzsäure und dann Wasser geschichtet wurde, Wismuth in glänzenden Krystallblättchen. Steht Silber in einer mit Wasser überlagerten concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd, so wird an einzelnen Punkten desselben Silber in feinen Dendriten reducirt. Gold, Platin, Eisen und Antimon zeigten dieses Verhalten nicht. Ein Zinnstab in einer Lösung von Titanchlorid war ohne Wirkung.

Junot (1) giebt an, Wolfram, Molybdän, Silicium und Titan durch Electrolyse ihrer Verbindungen, als Ueberzug anderer Metalle, reducirt erhalten zu haben; sie seien silberweiß und stark metallglänzend. Die Reduction dieser Metalle gelinge nur aus ihren nichtsauren Verbindungen. Zur Reduction des Wolframs diene am besten eine Flüssigkeit, die man durch Sättigen einer kochenden Lösung von kohlens. Natron mit Wolframoxyd, Sättigen dieser Flüssigkeit mit Blausäure, Mischen dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von Cyankalium in wässerigem kohlens. Natron, 1stündiges Kochen und Filtriren erhalte. Das Molybdän lasse sich aus einer entsprechend dargestellten Flüssigkeit reduciren. Zur Reduction des Siliciums diene eine Flüssigkeit, bereitet durch Sättigen von kochendem wässerigem

(1) Instit. 1853, 97.

kohlens. Natron mit Kieselgallerte, Zusatz von Cyankalium zu der vom auskrystallisirenden kohlens. Natron abgegossenen und verdünnten Flüssigkeit, Kochen und Filtriren. Titan lasse sich reduciren aus einer Flüssigkeit, erhalten durch Lösen von titans. Kali in kochender Schwefelsäure, Eindampfen bis zu Taigconsistenz, Ausziehen des Rückstands mit einer Lösung von schwefels. Natron.

Kalium. Kali.

Zur Darstellung von reinem Kalihydrat empfiehlt Wöhler (1), 1 Th. zerriebenen reinen Salpeter mit 2 bis 3 Th. klein geschnittenem feinem Kupferblech in einem kupfernen Tiegel zu schichten (bei Anwendung eines Tiegels von Eisen, namentlich von Gusseisen, wird das Kali mit etwas Kohlensäure und Kieselsäure verunreinigt) und diesen bedeckt etwa 1 Stunde lang mässiger Rothglühhitze auszusetzen, die erkaltete Masse mit Wasser zu behandeln, die Flüssigkeit in einem hohen verschließbaren Cylinder sich klären zu lassen und vom abgesetzten Kupferoxyd abzuziehen; 1 Th. des ungelösten Rückstands kann mit 1 Th. metallischem Kupfer und 1 Th. Salpeter nochmals zur Darstellung von Kali verwendet werden. Eisen zersetzt den Salpeter eben so vollständig als Kupfer, aber die Beimengungen des Eisens verunreinigen das Kali. – Mohr (2) empfiehlt, Aetzkali und andere caustische Alkalien in der Art vor dem Zutritt von Kohlensäure geschützt aufzubewahren, dass in den die Flasche verschließenden Kork eine mit einem fein geriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllte und oben in ein offenes dünnes Röhrchen auslaufende Glasröhre eingesteckt ist, welche den Zutritt der Luft zum ätzenden Alkali zulässt, dieselbe aber vollständig von Kohlensäure befreit.

Schwefelkalium. Gobley (3) beschrieb das Fünffach-Schwefelkalium und seine Bildung durch Zusammenschmelzen von kohlens. Kali und Schwefel als neu.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 373. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 135. — (3) J. pharm. [3] XXIII, 350.

Ueber das Vorkommen von Jod und Brom in dem Natrium. Chilisalpeter machte H. Grüneberg (1) Mittheilung.

J. H. Gladstone (2) erhielt stets dasselbe Salz, wenn Behwefels. er einfach- oder zweifach-schwefels. Kali mit Chlornatrium oder schwefels. Kali mit schwefels. Natron zusammenschmolz und die geschmolzene Masse aus heißem Wasser krystallisiren ließ, oder aus der heißen Lösung der gemischten Salze. Das auskrystallisirende wasserfreie Salz zeigte in 11 Versuchen die Form des schwefels. Kalis (sechsseitige Prismen mit Pyramiden an den Enden), und enthielt 5 Aeg. schwefels. Kali auf 1 Aeq. schwefels. Natron. Dasselbe Salz hatte schon H. Rose (3) erhalten, aber an der gleichbleibenden Zusammensetzung desselben gezweifelt.

Hugo Müller (4) empfiehlt zur Darstellung des Lithions aus dem Triphyllin vom Rabenstein bei Zwiesel in Bayern folgendes Verfahren. Das gröblich zerstossene Mineral wird unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure in concentrirter Salzsäure gelöst, die von den ungelöst bleibenden Beimengungen abgegossene Lösung unter Umrühren eingedampft und bis zum Verjagen aller freien Säure erhitzt; der fein gepulverte Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, wo das Eisen als phosphors. Eisenoxyd ungelöst bleibt. Das Filtrat, welches nur Chlorlithium, Chlormangan und etwas Chlormagnesium enthält (es ist frei von Eisen. wenn bei der ersten Lösung des Minerals alles Eisen in Oxyd übergeführt worden war), wird mit überschüssigem frisch bereitetem Kalkhydrat vermischt und bei Luftzutritt gekocht, bis sich das ausgeschiedene Mangan-Oxydulhydrat höher oxydirt hat; die von dem Niederschlag (welcher außer dem Mangan und dem überschüssigen Kalkhydrat auch die Magnesia und die etwa noch in Lösung Sewesene Phosphorsäure enthält) getrennte Flüssigkeit wird

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 172. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VI, 106. — (8) Pogg. Ann. LII, 452. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 251; J. pr. Chem. LVIII, 148; Pharm. Centr. 1853, 440.

J,ithium.

zur Abscheidung des Kalks mit einer Mischung von kaustischem und kohlens. Ammoniak versetzt, abfiltrirt, abgedampft, und das zurückbleibende Chlorlithium im Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Demselben ist noch etwas Chlornatrium beigemengt, welches letztere bei dem Maceriren der Masse mit einer Mischung von Alkohol und Aether ungelöst bleibt und so entfernt werden kann. Zur Darstellung von vollkommen reinem Lithion verwandelt man besser das rohe Chlorlithium (durch Lösen in der kleinsten Menge concentrirten kaustischen Ammoniaks und Einlegen von Stückchen kohlens. Ammoniaks in diese möglichst kalt gehaltene Lösung) in kohlens. Salz und befreit dieses durch Waschen mit Alkohol vom Chlornatrium.

.

2

Baryum.

H. Grüneberg (1) empfiehlt zur Darstellung des 29 Schwefelbaryums im Großen, 3 Th. fein gemahlenen Schwerspaths mit 1 Th. feinen Grusses von fetten Steinkohlen und heißem Steinkohlentheer zu einem Teig anzustoßen, in Ziegel zu formen, diese mit Lehm zu umkleiden, und in einem kleinen Schachtofen, wo abwechselnde Schichten dieser Ziegel und von Coaks eingetragen und nachgefüllt werden, zu glühen. - Dass der Braunstein, der zur Zersetzung des Schwefelbaryums auf nassem Wege in der neueren Zeit wieder empfohlen wurde, dazu untauglich ist, zeigte 🖘 e Mohr (2). — Nicklès (3) beschrieb die fabrikmässige ⇒ e play und Dubrunfaut's Verfahren (durch Glühen mit 🗢 🛋 Kohlenpulver).

Barytsalze.

Rammelsberg (4) fand, in Uebereinstimmung mit II. Kopp (5), die Krystalle des chlors. Baryts BaO, ClO<sub>5</sub> + HO monoklinometrisch, das Verhältniss der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1:1,1446:1,2048, den Winkel der beiden letzteren = 85°0′. Vorherrschend zeig-

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 168. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 21. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 276; Chem. Gaz. 1853, 387. — (4) Pogg. — Ann. XC, 16. — (5) Einleitung in die Krystallographie, 304.

ten sich  $\infty$  P. (P $\infty$ ). - P $\infty$ , seltener 0 P.  $\infty$  P:  $\infty$  P Barytaalse. im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°30′,  $(P \infty)$ :  $(P \infty)$ = 79°36'. — Mit letzterem Salze isomorph ist der broms. Baryt BaO, BrO, + HO, für welchen Rammelsberg  $\infty P : \infty P = 82^{\circ}20', (P \infty) : (P \infty) = 78^{\circ}30'$  fand, und auch der broms. Strontian SrO, BrO<sub>5</sub> + HO. Für letzteren ist nach Rammelsberg das Verhältniss der Axen = 1 : 1,1642 : 1,2292, der schiefe Axenwinkel  $= 89^{\circ}$ ; außer den beim chlors. Baryt genannten Flächen zeigen sich noch  $\infty$  P  $\infty$  und  $(\infty$  P  $\infty$ );  $\infty$  P :  $\infty$  P = 81°20′,  $(P \infty) : (P \infty) = 78^{\circ}15'.$ 

H. Wurtz (1) empfiehlt zur Darstellung reiner Mag- Magnenesia, die Magnesia alba mit einer zur vollständigen Lösung Magnesia. unzureichenden Menge Salpetersäure zu behandeln, dem Filtrat zur Abscheidung des Kalks etwas schwefels. Magnesia und Weingeist zuzusetzen, nach dem Auskrystallisiren des schwefels. Kalks zu filtriren, einzudampfen, den Rückstand zu glühen und auszuwaschen.

Nach Casaseca (2) verliert eine wässerige Lösung von salzs. Magnesia beim Eindampfen erst dann Salzsäure, wenn der Rückstand die Zusammensetzung MgCl + 6 IIO hat, so dass man dieses Hydrat darstellen kann, indem man das Eindampfen beim Auftreten sauer reagirender Dämpfe sogleich unterbricht.

Ebermayer (3) fand, für 200,5 bis 220,5, 1 Th. Phosphore. Wasserfreies phosphors. Magnesia - Ammoniak löslich in Ammoniak. 13-197 Wasser, in 31048 Mischung aus 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,961 spec. Gew. (A) und 4 Wasser, in 36764 Mischung aus 1 A und 3 Wasser, in 43089 Mischung aus 1 4 und 1 Wasser, in 45206 Mischung aus 2 A und 1 Wasser, in 52412 Mischung aus 3 A und 1 Wasser, in 60883 Ammoniak flüssigkeit von 0,961 spec. Gew.

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 208. — (2) Compt. rend. XXXVII, 350; Pr. Chem. LX, 187; Pharm. Centr. 1853, 736. — (3) J. pr. Chem. LX, 41.

Thallum.

Nach der Untersuchung von L. Smith (1) ist die von D. Owen (2) aus einem seifensteinartigen Mineral erhaltene und als neu betrachtete Erde, des Letztern s. g. Thabianichts Anderes als Magnesia mit etwas Kalk, das als Thabbezeichnete Mineral aber Saponit. Zu demselben Resultat kam auch Genth (3).

Cer.

Bunsen (4) theilte Versuche von Kjerulf über da Atomgewicht des Cers mit. Ein Gemenge von Cer- une Lanthanoxydhydrat (aus Cerit erhalten und von Thon erde, Kieselerde, Kalk, Eisenoxyd and den im Cerit ent haltenen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit) wurde in einer Kalilösung mit Chlor behandelt, vor der das Lanthan enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirt, wieder in der Kälte in Salzsäure gelöst, mit Kali gefällt, der Nie derschlag nochmals mit Chlor behandelt, und diese Operation 7 mal wiederholt. Bestimmt wurde, wie viel Oxalsäurund Wasser in dem oxals. Ceroxydul (aus der Lösung de Ceroxyduls in Salzsäure nach der Neutralisation mittels oxals. Ammoniaks gefällt) enthalten ist. Für dieses Sal berechnet Kjerulf die Zusammensetzung CeO, C2O3+HC für das Atomgewicht des Cers die (von früheren Bestin mungen sehr abweichende) Zahl 58,2, für die Zusammer setzung des Oxydoxyduls, welches sich bei Einwirkung von Chlor auf Ceroxydulhydrat in einer Aetzkalilösung bilde die Formel CeO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Didym.

Marignac (5) hat genauere Untersuchungen des Dedyms und seiner Verbindungen mitgetheilt. — Die Trennurder schwefels. Salze von Didymoxyd und Lanthanoxyd durckrystallisation (vgl. Jahresber. f. 1849, 263) gelingt rasche

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 95; Chem. Gaz. 1853, 353; im Au = J. pr. Chem. LX, 252. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 365. 868. (3) Sill. Am. J. [2] XVII, 130; J. pr. Chem. LXI, 378. — (4) As Ch. Pharm. LXXXVI, 286; Pharm. Centr. 1853, 553. — (5) Ann. 
phys. [3] XXXVIII, 148; J. pr. Chem. LIX, 380; im Ausz. Arch. 
nat. XXIV, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 232; Chem. Soc. Qu. VI, 260; Chem. Gaz. 1854, 141.

wenn von Anfang an ein Oxyd stark vorwaltend gegen das andere vorhanden ist; zu einer vorläufigen Trennung beider Oxyde fällt Marignac ihre Auflösung in ziemlich stark überschüssiger Salpetersäure durch portionenweisen Zusatz von Oxalsäure, wo die ersten Niederschläge mehr Didym als die letzten enthalten. - Das Atomgewicht des Didyms, wie er dies früher bestimmt hatte (1), war zu groß ausgefallen, weil bei diesen Versuchen, wo eine gegebene Menge schwefels. Didymoxyds mit etwas überschüssigem Chlorbaryum zersetzt und die hierzu verwendete Menge des letzteren Salzes bestimmt wurde, eine gewisse Menge schwefels. Didymoxyds unzersetzt mit dem schwefels. Baryt niedergerissen wurde, welche dem Auswaschen widerstand (2). Unter der Voraussetzung, der Gewichtsüberschuss des schwefels. Baryts, welcher bei der Zersetzung des schwefels. Didymoxyds durch Chlorbaryum und dann aus der überstehenden Flüssigkeit nach dem Filtriren erhalten wurde, über das Gewicht des dem angewendeten Chlorbaryum entsprechenden schwefels. Baryts drücke die Menge des mit niedergerissenen schwefels. Didymoxyds aus, berechnete Marignac seine früheren Versuche nochmals, und fand nun das Atomgewicht des schwefels. Didymoxyds 20 95,76 bis 96,12, im Mittel 95,95, wonach das des Didyms = 47,95 ware. Aus der Bestimmung des Oxydgehalts des schwefels. Didymoxyds (durch Ausfällen mit Oxals. Ammoniak und starkes Glühen des Niederschlags), fand Marignac das Atomgewicht des Didymoxyds in 5 Versuchen 55,74 bis 55,94, im Mittel = 55,86; aus der Bestimmung, wie viel Chlorsilber und wie viel Didymoxyd aus einer Lösung von geschmolzenem Chlordidym (bei des-Sen Lösung stets etwas Oxychlorid zurückbleibt) erhalten

)idvm

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1849, 265, wo Zeile 5 v. o. Chlorbaryum statt schwefels. Baryt zu lesen ist. — (2) Eine gleiche Fehlerquelle wirkte nach Marignac auf seine Bestimmungen des Atomgewichts des Cers und des Lanthans ein (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 397; f. 1849, 263), welche deshalb gleichfalls zu groß sind.

werden, in 3 Versuchen 55,86 bis 56,28, im Mittel 56,02. Er nimmt 48 als das annähernd richtige Atomgewicht des Didyms an.

Beim Erhitzen von Kalium mit überschüssigem Chlordidym entstand eine schlackige Masse; nach dem Ausziehen des Chlorkaliums und Chlordidyms mit kaltem Wasser blieben ein Gemenge eines metallischen grauen und eines graulichweißen krystallinischen Pulvers (welches letztere wohl Di dymoxychlorid war), welches im Wasser anhaltend Wasser serstoff entwickelte und in eine Weingeistflamme gestreu Funkensprühen veranlasste. Einmal fanden sich im Reductioner tionsproduct zwei kleine stahlgraue Körnchen von Metallin welches an der Bruchfläche anfangs ziemlichen Glanz zeigtaber bald matt wurde, vor dem Löthrohr ohne Schmelz und ohne Feuererscheinung zu Oxyd wurde, kaltes Wassnicht zu zersetzen schien, jedoch bei längerem Verweil darin zu flockiger Oxydmasse wurde.

Das Didym bildet Ein basisches Oxyd. Das dur hinlänglich starkes Glühen von salpeters., oxals. oder ko 📠lens. Salz dargestellte Didymoxyd ist rein weis; bei Gehant an Hyperoxyd ist es braun. Durch Wasserstoff wird bei Rothglühhitze nicht verändert. Es ist eine starke Basse, löst sich auch nach starkem Glühen in verdünnten Säur leicht und entwickelt dabei viel Wärme; in Ammonia salzen löst es sich beim Kochen unter Austreiben des A moniaks. An der Luft absorbirt es rasch Kohlensäuze-In heifsem Wasser wird es allmälig zu Hydrat. Das aus Chlordidym durch ätzende Alkalien gefällte Didymoxy hydrat ist gallertartig und blass rosenroth, nach dem Trocknen graulich-rosenroth; bei 100° getrocknet ist DiO, HO. — Die Didymoxydsalze sind rosenroth, theilweise ins Violette ziehend; ätzende Alkalien oder Schwefela monium fällen daraus Oxydhydrat, einfach- oder zweifachkohlens. Alkalien rosenrothes kohlens. Didymoxyd, das überschüssigen Fällungsmittel unlöslich ist; kohlens. Baryt fällt auch in der Kälte das Didymoxyd allmälig vollständ 📆;

xals. Ammoniak fällt es vollständig aus neutraler Lösung, eie Oxalsaure fast vollständig, wenn nicht zu viel starke Säure berschüssig, vorhanden ist. Schwefels. Alkalien fällen aus ncentrirten Didymoxydlösungen sogleich, aus verdünnten tch einiger Zeit hell-rosenrothe, in Wasser wenig, in überhüssigem Fällungsmittel noch weniger lösliche schwefels. oppelsalze; Phosphorsäure und Arsensäure geben mit idymoxydsalzen beim Kochen in Säuren wenig lösliche iederschläge. – Das Didymoxyd färbt vor dem Löthrohr Borax und das Phosphorsalz blass rosenroth, das koh-18. Natron nicht. - Bei gelinderem Glühen von oxals., hlens. oder salpeters. Didymoxyd entsteht rothbraunes idymhyperoxyd, welches sich in verdünnten Säuren unter eiwerden des überschüssigen Sauerstoffs (in Salzsäure iter Chlorentwickelung) leicht löst, durch kochendes Wasr langsam zu Oxydhydrat wird, Kohlensäure absorbirt ed wie das Oxyd das Ammoniak aus seinen Salzen auseibt. Es liefs sich nicht rein darstellen; die untersuchten Eparate enthielten kaum i pC. Sauerstoff über den im **xyd** enthaltenen.

Didymoxysulfür Di<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S bleibt nach dem Glühen von idymoxyd mit überschüssigem kohlens. Natron und Schwel, und Behandeln der Masse mit Wasser als ein graulichzifser Rückstand, der (vorher im leeren Raum getrocknet) im Glühen in Wasserstoff Nichts an Gewicht verliert und verdünnter Salzsäure sich unter schwacher Schwefelwasrstoffentwickelung löst. — Schwefeldidym DiS wurde erliten durch Ueberleiten von Wasserstoffgas, das mit ihwefelkohlenstoffdampf gesättigt war, über glühendes Dimoxyd; es ist ein hell-bräunlichgrünes Pulver, das in asser sich nicht löst, befeuchtet nach Schwefelwasserstoffscht, durch selbst sehr verdünnte Säuren unter Schwefelasserstoffentwickelung gelöst wird, und auf Platinblech hitzt zu Oxyd und basisch-schwefels. Salz verglimmt.

Aus der rosenrothen Lösung von Didymoxyd in Salzure krystallisirt gewässertes Chlordidym DiCl + 4 HO in Ordym.

Didym.

zerfliesslichen, auch in Alkohol leicht löslichen rosenrothen monoklinometrischen Krystallen ∞ P . 0 P '. (P ∞); = € ∞ P: ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°, 0 P: =  $\infty$  P = 92°, (P  $\infty$ ): (P  $\infty$ ) tiber 0 P = 67°. — Beim Abdampfen einer Lösung von Chlordidym zur Trocknessen entweicht stets Chlorwasserstoff; auch bei dem Trocknen und Schmelzen des Chlordidyms in einem Strom von Chlorwasserstoffgas und bei dem Schmelzen des mit Chloranmonium gemengten Chlordidyms bildet sich etwas Oxy-Dieses bleibt beim Auflösen des zur Trocknegebrachten Chlordidyms in Wasser als weißer krystallinischer Rückstand, welcher im leeren Raum getrocknet noch Wasser enthält, das nicht bei 1000, aber beim Glühen ent weicht. Die Analysen näherten sich zum Theil der Zusammensetzung DiCl, 2 DiO + 3 HO, ergaben aber einer wechselnden Ueberschuss von Didymoxyd. Beim Glüher an der Luft schien das Oxychlorid kein Chlor zu verlierer bei längerem Verweilen an der Luft zog es etwas Kohlen-nsäure an. - Salpeters. Didymoxyd löst sich leicht in Wa ser, die Lösung ist verdünnt rosenroth, concentrirt mehr violett; eine syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten z einer zerfliesslichen krystallinischen Masse von wasserha tigem Salz, das erst über 300° unter Schmelzen wasserfr- ei wird. Das wasserfreie Salz löst sich auch leicht in 96pr centigem Alkohol, auch in einer Mischung desselben menit Aether, nicht in reinem Aether. Ueber seinen Schmel= punkt erhitzt wird es unter Entwickelung salpetriger Dämp: taigig und erst zu einer weissen porösen Masse, dann braunem Hyperoxyd. Das nur wenig zersetzte Salz hinte: lässt beim Behandeln mit Wasser einen röthlichweissen Rücker stand, welcher keine salpetrige Säure enthält und bei 10 getrocknet der Zusammensetzung 4 DiO, NO<sub>5</sub> + 5 H nahe entsprach, indess doch vielleicht nur ein Gemen ge eines basischen Salzes mit Oxydhydrat ist. - Phosphosäure fällt aus salpeters. Didymoxyd bei Anwendung cocentrirter Lösungen erst nach 1 bis 2 Stunden, beim Koch- en

rascher, bei Zusatz von viel Wasser sogleich das meiste Didymoxyd als weises pulveriges phosphors. Didymoxyd, welches unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren, und im leeren Raum getrocknet 3 DiO, PO<sub>s</sub> + 2 HO ist (das ₩ Wasser entweicht noch nicht bei 100°). — Arsens. Didumozyd wird aus Didymoxydsalzen durch Arsensäure erst beim Kochen als pulverförmiger Niederschlag, durch neutrales arsens. Kali schon in der Kälte etwas gallertartig niedergeschlagen, und ist nach dem Trocknen rosenroth; im leeren Raum getrocknet ist es, nach beiden Arten dargestellt, 5 DiO, 2 AsO<sub>5</sub> + 2 HO, das Wasser entweicht erst beim Glühen. - Aus salpeters. Salz durch zweifach-kohlens. Ammoniak gefälltes kohlens. Didymoxyd ist rosenroth, im leeren Raum getrocknet DiO, CO<sub>2</sub> + 2 HO; bei 100° verliert es 11 Aeg. Wasser und etwas Kohlensäure. - Beim Einwirken eines Stroms von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes (auch stark geglühtes) Didymoxyd wird dieses gelöst; die rosenrothe Lösung scheidet beim Erwärmen einen voluminösen Niederschlag aus, der sich beim Erkalten wieder auflöst, wenn nicht durch Kochen die überschüssige schweslige Säure ausgetrieben wird; im letztern Fall wird der Niederschlag pulverförmig und röthlichweis. Das so dargestellte schweftigs. Didymoxyd ist, im leeren Raum getrocknet, DiO, SO<sub>2</sub> + 2 HO. — Die Zusammensetzung des krystallisirten schwefels. Didymoxyds (vgl. Jahresber. f. 1849, 264) fand Marignac jetzt = 3 (DiO,  $SO_3$ ) + 8 HO; die des Salzes, welches sich beim Erhitzen und namentlich beim Kochen einer Lösung des vorhergehenden als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, = DiO, SO<sub>3</sub> + 2 HO. Er bestimmte die Abnahme der Löslichkeit des schwefels. Didyms mit der zunehmenden Temperatur, und fand, dass in gesättigten Lösungen ungleich viel wasserfreies Salz (auf welches sich die folgenden Zahlen beziehen) auf 100 Wasser enthalten ist, je nachdem wasserfreies Salz (A) oder DiO, SO<sub>2</sub> + 2 HO (B) oder 3 (DiO, SO<sub>3</sub>) + 8 HO (C) zur Darstellung der Lösung angewendet wurde.

idym

Didym.

Das schwefels. Didymoxyd wird schon unter 200° wasserfrei, zersetzt sich dann bei dunkler Rothglühhitze nicht, z = 1t, wird aber bei heller Rothglühhitze allmälig zu 3 DiO, SO3, \_ \_ \_ 3, einem weißen, in Wasser unlöslichen Pulver. Aus der Lösung des schwefels. Didymoxyds fällt schwefels. Ammo---niak, je nach der Concentration der Flüssigkeiten früheren oder später, einen blassrothen krystallinischen, in der 18 fachen Menge Wasser löslichen Niederschlag 3 (DiO, SO, =) + NH<sub>4</sub>O, SO<sub>3</sub> + 8 HO (6 HO entweichen bei 100°):  $\checkmark$ ); schwefels. Natron fällt fast sogleich einen röthlichweißer == n pulverigen, in dem 200 fachen Gewicht Wasser löslicher Niederschlag, welcher 3 (DiO, SO<sub>3</sub>) + NaO, SO<sub>3</sub> neber ≤n wechselnden (5 bis 10 pC. betragenden) Mengen Wasser = enthält; schwefels. Kali fällt einen weißen pulverigen, all- Imälig an Menge zunehmenden, körnig-krystallinisch unc and rosenfarbig werdenden, in dem 63 fachen Gewicht Wasser == löslichen Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Wasser der Formel 3 (DiO, SO<sub>3</sub>) + KO, SO<sub>3</sub> + 2 HO ent - tsprach, vor dem Auskochen weniger Didymoxyd enthielt 🐲 t; diese Doppelsalze sind in Lösungen des schwefels.Alkali 💻 💵 weniger löslich als in reinem Wasser. - Oxals. Didymoxy scheidet sich aus neutralen Lösungen als blass-röthlichweisses Pulver, bei dem Erkalten der salzs. oder salpeters Lösung körnig-krystallinisch oder in kleinen rosenrothem ======= Krystallen (rectangulären Prismen mit auf die Prismenkanten aufgesetzten Pyramidenflächen) ab; es ist unlöslic = ch in Wasser, fast unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mi neralsäuren, lufttrocken DiO, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4 HO (3 HO ent weichen bei 100°).

Alle Versuche, in den untersuchten Didymverbindungen noch die Anwesenheit eines andern Metalls nachzugenweisen, waren vergeblich.

1

W. Crum (1) hat Untersuchungen über verschiedene nerdeverbindungen angestellt. - Seiner Ansicht nach Thonerde. ält die Flüssigkeit, welche durch Zersetzung von refels. Thonerde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SO<sub>3</sub> mittelst einfach-essigs. oxyds erhalten wird, das Salz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> neben eq. freier Essigsäure; die Verbindung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ine nicht als eine eigenthümliche zu existiren. hem Abdampfen jener Flüssigkeit bei niedriger Temtur - z. B. einer sehr dünnen Schichte Flüssigkeit r 38° — erhielt Crum einen festen, in Wasser vollmen löslichen Rückstand, dessen Zusammensetzung nach Trocknen bei 38° der Formel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 4 HO nächsten kam. Ein unlösliches Salz mit demselben nältnis zwischen Thonerde und Essigsäure bildet sich Crum, wenn eine Lösung, in welcher auf 1 Aeq. nerde 3 Aeq. Essigsäure enthalten sind und die 4 bis L. Thonerde enthält, einige Tage in der Kälte ruhig en bleibt, wo sich das unlösliche Salz als weiße Kruste rscheidet; oder schneller beim Erhitzen einer solchen st verdünnteren) Lösung, wo das unlösliche Salz als iges Pulver niederfällt (es scheidet sich dann nach stündigem Kochen alle Thonerde mit 2 Aeq. Essigsäure während 1 Aeq. Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt); Zusammensetzung des bei 15° ausgeschiedenen Salzes prach der Formel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 5 HO, die des Kochen ausgeschiedenen der Formel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Entsprechende Verbindungen von Essigsäure Eisenoxyd, welche auch bei gleicher Zusammensetzung 16 Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, ließen sich t darstellen. - Die lösliche Verbindung von 1 Aeq. nerde mit 2 Aeg. Essigsäure wird beim Erwärmen zer-; wird eine verdünnte Lösung derselben mehrere Tage arch bei 100° erhalten, so scheint alle Essigsäure frei

<sup>[1]</sup> Chem. Soc. Qu. J. VI, 216; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 156; msz. J. pr. Chem. LXI, 390; Pharm. Centr. 1854, 221.

Thonordo zu werden und die Thonerde in eine eigenthümliche Modification überzugehen, in welcher sie in Wasser löslich ist. Die während längerer Zeit erhitzte Lösung schmeckt nach Essigsäure und lässt beim Eindampfen den größten Theil der Essigsäure entweichen, ohne dass sich, wenn das Einkochen nicht zu lange fortgesetzt wird, Thonerde ausscheidet. Eine solche Lösung von Thonerde wird durch die Mineralsäuren und die meisten organischen Säuren, ferner durch die Alkalien, viele Neutralsalze und durch die Decocte von Farbhölzern zum Coaguliren gebracht; sie giebt mit Farbstoffen nicht die sonst für die Thonerde characteristischen undurchsichtigen Lack-Niederschläge, sondern durchscheinende gallertartige Niederschläge. Diese Modification der Thonerde ist unlöslich in den stärkeren Säuren, löslich in Essigsäure und in Wasser, wenn sie nicht durch die eben angeführten Reagentien zum Coaguliren gebracht und unlöslich gemacht worden war. Der feste Theil des Coagulums wird indess bei längerer Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, namentlich bei dem Erhitzen, zu gewöhnlicher schwefels. Thonerde; er wird durch längere Einwirkung von Aetzkali zu dem gewöhnlichen Thonerdehydrat. Das lösliche Thonerdehydrat hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 HO. -Die unlösliche Modification der Verbindung von 1 Aeq. Thonerde mit 2 Aeq. Essigsäure wird bei längerem Digeriren mit einer großen Menge Wasser zu der löslichen Modification, welche letztere aber zu gleicher Zeit sich theilweise zu freier Essigsäure und der löslichen Modification der Thonerde zerlegt. - Den Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen einer gemischten Lösung von essigs. Thonerde und schwefels. Kali ausscheidet und der in kalter Essigsäure löslich ist, fand Crum nach dem Trocknen bei 38° der Formel 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> + 10 HO entsprechend zusammengesetzt. — In dem Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen einer mit 1 Aeq. Chlornatrium versetzten wässerigen Lösung von 1 Aeq. Thonerde auf 3 Aeq. Essigsäure als äusserst feines weisses Pulver abscheidet, fand Crum nach dem Trocknen bei 38° 44,66 pC. Thonerde, 21,96 Essigsäure, 5,51 Salzsäure, 25,90 Wasser neben 1,97 Chlornatrium.

Loewel (1) fand bestätigt, dass der cubische Kaliund Ammoniakalaun dieselbe Zusammensetzung haben, wie die octaëdrischen Krystalle dieser Salze; durch Auslösen durchsichtiger cubischer Krystalle in Wasser und freiwilliges Verdunsten wurde die ursprünglich angewendete Quantität in octaëdrischen Krystallen wieder erhalten, ohne dass sich ein basisches Salz dabei abschied.

Sjögren hat die bei der Analyse des Katapleiits (2) zirkonium. erhaltene, zuerst als Zirkonerde bezeichnete Erde später (3) zirkonerde. als von der Zirkonerde verschieden betrachtet, weil erstere das spec. Gew. 5,5 habe (Zirkonerde nach Berzelius 4,3), auch durch Ferrocyaneisen gefällt, von überschüssiger Oxalsäure leicht gelöst werde und mit oxals. Ammoniak ein leicht lösliches Doppelsalz gebe, dessen saure Lösung weder durch Oxalsäure noch durch oxals. Ammoniak gefällt werde: namentlich das Verhalten zu Oxalsäure unterscheide diese Erde von der Zirkonerde. — Berlin (4) fand hingegen, daß, den gewöhnlichen Angaben entgegen, die Zirkonerde aus dem Katapleiit wie aus Zirkonen von den verschiedensten Fundorten durch überschüssige Oxalsäure leicht gelöst wird, namentlich in der Wärme. Der in einer Lösung von Chlorzirkonium durch nicht überschüssige Oxalsäure hervorgebrachte Niederschlag ist weiß, etwas schleimig und schwierig auszuwaschen, bei 100° getrocknet Zr.O. 2 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HO; er löst sich nur wenig in Wasser, leicht in oxals. Ammoniak. Das durch Ammoniak niedergeschlagene Zirkonerdehydrat zieht im feuchten Zustand etwas Kohlensäure aus der Luft an. Wird Zirkonerde mit kohlens.

Alaun.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 595; Instit. 1853, 105; J. pr. Chem. LIX, 152. Reinsch's Bemerkungen über cubischen Alaun vgl. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 134. — (2) Jahresber. f. 1850, 738 f. — (3) Pogg. Ann. Ergünzungsb. III, 465; J. pr. Chem. LV, 298. — (4) J. pr. Ch. LVIII, 145.

Zirkonerde. Natron geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Sal säure behandelt, so löst sich nur wenig Zirkonerde auf Berlin benutzt dieses Verhalten zur Reinigung der Zi konerde von Thonerde und Eisenoxyd, schmilzt die mit d 4- bis 5 fachen Menge kohlens. Natron innig gemisch unreine Zirkonerde bei halbstündiger Weissglühhitze, beha delt das Product mit Salzsäure, schmilzt die rückständig reine Zirkonerde mit saurem schwefels. Natron und fä sie aus der wässerigen Lösung dieser Masse mit Ammonia Berlin fand das spec. Gew. der Erde aus Katapleiit un das der Erde aus Zirkonen von Frederikswärn gleich, = 4 Durch fractionirte Fällung von Chlorzirkonium mit Oxe säure hoffte Berlin die Zirkonerde in die von Sva berg (1) angegebenen verschiedenen Erden zerlegen : können, aber das gefällte oxals. Salz zeigte - mochte d Ausgangspunkt zur Darstellung der Zirkonerde Kataple oder Zirkon von Frederikswärn gewesen sein - ste nahezu gleichen Oxydgehalt, der oben angeführten Form entsprechend.

Silicium. Kieselerde.

Fremy (2) fand für das Kieselerdehydrat, welch bei dem Verdunsten der durch Zersetzen des Schwefe siliciums mit Wasser dargestellten Lösung im luftleer Raume erhalten war, die Zusammensetzung SiO3, H (unter nicht genauer erkannten Umständen wurde es : 2 SiO<sub>3</sub>, HO), und dieselbe Zusammensetzung für aus d Lösung von kiesels. Alkali durch Kohlensäure gefälltes od aus Fluorsilicium durch Wasser abgeschiedenes Kieselerd hydrat nach dem Trocknen im leeren Raume. Alle Ki selerdehydrate werden nach Fremy durch die Einwirkur starken Essenfeuers zu krystallinischer, selbst in conce trirter Kalilösung unlöslicher Kieselerde. Bei dem gleic zeitigen Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff- und Wasse

<sup>(1)</sup> Berzelius Jahresber. XXV, 149. - (2) Ann. ch. phys. \ XXXVIII, 317. 335; vgl. die früheren Resultate Doveri's (Jahresber-1847 u. 1848, 400) und J. Fuchs (Jahresber. f. 1852, 369).

Clarenpf über Kügelchen aus Kohle und Kieselerde (vgl. S. 327) Kieselerde. Erzetstand wasserfreie krystallinische Kieselerde, die aber doch Kalilösung löslich war.

H. Kühn (1) erhielt durch Uebersättigen einer Lösung Wasserglas, die bis zu einem Gehalt von höchstens C. Kieselerde verdünnt war, mit Salzsäure von 1,10 bis 1 3 spec. Gew., behutsamem Zusatz der Lösung von kiesels. Alkali, bis schwaches Opalisiren eintrat, und nachheriges schwaches Erwärmen eine äußerst lockere Kieselgallerte. Aice nach raschem Auswaschen mit kaltem Wasser sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser zu lösen schien. Er giebt an auf diese Art Lösungen mit 6 pC. und mehr Kieseler le erhalten zu haben, die durch Concentriren über Schwefelsäure bis auf 10 pC. und mehr Kieselerdegehalt gebracht werden können; die Lösungen zeigten sich neutral gegen Lackmus, etwas adstringirend schmeckend, und gaben auf Zusatz von Alkohol oder Schwefelsäure oder beim Gefrieren eine Ausscheidung von in Wasser unlöslicher Kieselerde; bei fortgesetztem langsamem Verdunsten ließen sie zuletzt einen sehr leichten opalartigen Rückstand. Kühn betrachtet es indess als wahrscheinlich, dass in jenen s. g. Lösungen die Kieselerde sich in einem Mittelzustand zwischen Suspendirt- und Gelöstsein befinde.

Mit Beziehung auf die Angaben von Verdeil und Risler (2), mehrere für sich in Wasser unlösliche Substanzen des Ackerbodens, namentlich Kieselerde, werden bei Mitwirkung zuckerartiger Substanzen in erheblicher Menge in Wasser löslich, hat Petzholdt (3) untersucht, ob wirklich der Zucker die Kieselerde in Wasser löslich macht. Versuche, die mit krystallisirter und mit geglühter armorpher Kieselerde angestellt wurden, zeigten, dass diess nicht der Fall ist.

4

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LIX, 1; Dingl. pol. J. CXXVIII, 440. — (2) Jahresber. f. 1852, 786 f. — (3) J. pr. Chem. LX, 368; Dingl. pol. J. CXXX. 418.

Titan.
Phosphortitan.

H. Rose (1) hatte von der amorphen braunen Verbir dung des Titanchlorids mit Phosphorwasserstoff angegebem sie hinterlasse bei der Sublimation einen dünnen kupfem farbenen Ueberzug von metallischem Titan. Da der aus gleiche Weise aus der analogen Ammoniakverbindung enstehende kupferfarbene Körper als Stickstofftitan erkanm worden ist (2), vermuthete Wöhler (3), jener Ueberzt könne Phosphortitan sein. Wöhler theilt das Result eines von Easter angestellten Versuchs mit, wo die Ve bindung von Titanchlorid und Phosphorwasserstoff glei« nach ihrer Bildung dampfförmig mit Phosphorwasserstoffen. durch ein glühendes Glasrohr getrieben wurde; es schisich hierbei kein kupferfarbener Körper ab, sondern a. Glas bedeckte sich mit einer sehr dünnen Lage von grauex halb metallisch glänzendem Phosphortitan, welches mit bles dendem Glanze auf schmelzendem Salpeter oder chlox Kali verbrannte, übrigens nicht in einer zur quantitative Analyse hinreichenden Menge erhalten wurde. - Durc Glühen eines Gemenges von Titansäure, Phosphorsäure un Kohle im Kohlentiegel bei Nickelschmelzhitze liess sic dieses Phosphortitan nicht erhalten.

Tantal.

H. Rose (4) theilt nach Weber's Erfahrungen Zu Darstellung von Tantalchlorid folgendes Verfahren mit, die nothwendigen Vorsichtsmaßregeln zur Gewinnung eine ganz reinen Präparats einschließend. Zur Reinigung du Tantalsäure von kleinen Mengen Wolframsäure und Zindoxyd wird sie am besten mit einem Gemenge von kohlen Natron und Schwesel geschmolzen, die geschmolzene Massemit Wasser behandelt, das Ungelöste mit verdünntem Schweselammonium gut ausgewaschen; die bis auf einen Gehen an Natron reine Tantalsäure läßt sich von diesem am besten durch Schmelzen mit zweisach-schwesels. Kali bestei

Pogg. Ann. XXIV, 141. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, Z
 — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 375; Chem. Gaz. 1853, 427.
 Pogg. Ann. XC, 456; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, Z

Die Tantalsäure wird mit Stärkmehl oder besser Zucker gemengt, die nach vollständigem Verkohlen bei abgehaltener Luft rückbleibende Masse glühend in eine nicht zu enge Glasröhre gebracht und durch einen Strom von getrockneter Kohlensäure bei Glühhitze alle Feuchtigkeit ausgetrieben; hierauf läst man unter fortdauerndem Durchleiten von Kohlensäure erkalten, bringt statt des Kohlensäureapparats einen Chlorapparat an, lässt die Kohlensäure und atmosphärische Luft durch Chlorgas vollständig verdrängen, und erhitzt dann erst. Das sublimirende Tantalchlorid ist rein gelb (rothe Farbe würde Gehalt an Wolframchlorid anzeigen; Zinnchlorid bildet schon vor dem Sublimiren des Tantalchlorids Tropfen von meist gelblicher Farbe); man darf das Sublimat nicht erhitzen, so lange die Bildung von Tantalchlorid und damit von Kohlenoxyd noch fortdauert, weil sonst durch Einwirkung des letztern etwas Tantalsäure gebildet wird, die beim Verflüchtigen des Tantalchlorids zurückbleibt; wenn die Bildung von Tantalchlorid beendigt und nur noch Chlor in der Röhre enthalten ist, läst sich das Tantalchlorid ohne Rückstand verflüchtigen.

Hinsichtlich der in den Columbiten vorkommenden, von Niobium Rose früher (1) als Pelopsäure und Niobsäure unterschiedenen, der Tantalsäure in vielen Beziehungen ähnlichen Säuren fand Rose (2) einen unerwarteten Zusammenhang. Die Trennung der beiden Säuren hatte er früher durch Umwandlung derselben in Chloride durch Mengen mit Kohle und Glühen in einem Strom von Chlorgas zu erreichen gesucht, wo sich das gelbe Pelopchlorid leichter verflüchtigt, als das weiße Niobchlorid, möglichstes Trennen dieser Chloride, Umwandlung jedes derselben in Säure und öfteres Wiederholen dieser Operationen. Er fand nun, dafs

4

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXIX, 115; Berzelius' Jahresber. XXVII, 94. -(2) Pogg. Ann. XC, 456; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 604; Ann. Ch Pharm. LXXXVIII, 245; J. pr. Chem. LX, 468; Pharm. Centr. 1854, 11; Instit. 1854, 16.

Niobium und auch bei Anwendung möglichst reiner Niob- oder Pelopsäure fast immer die beiden Chloride erhalten werden, und es ergab sich zuletzt, dass reine Niobsäure nur das als Pelopchlorid bezeichnete gelbe Chlorid giebt, wenn dieselbe 1) mit sehr viel Kohle (der 3 bis 4fachen Menge) gemengt ist, 2) alle Feuchtigkeit durch Glühen des Gemenges in einem Strom von trockener Kohlensäure ausgetrieben wurde, 3) die Kohlensäure nach dem Erkalten des Gemenges in diesem Gase durch einen sehr raschen Strom von Chlorgas, welches vollkommen frei von atmosphärischer Luft war, ausgetrieben wurde, und 4) sehr geringe Erhitzung angewendet wird, nachdem alle Theile des Apparats mit Chlorgas bis zur intensiv gelblichgrünen Färbung angefüllt waren. Das so erhaltene gelbe Chlorid war nach Beendigung der Operation und vollständigem Austreiben des Kohlenoxyds (welches auf es wie auf das Tantalchlorid einwirkt, vgl. S. 353) vollständig flüchtig. Dasselbe gelbe Chlorid wurde unter Befolgung aller genannter Vorsichtsmaßregeln aus reiner Niobsäure, reiner Pelopsäure oder der unmittelbar aus Columbit abgeschiedenen Säure erhalten; bei Anwendung von weniger Kohle oder gleich anfangs angewendeter stärkerer Erhitzung bildete sich immer außer dem gelben auch weißes Chlorid.

Rose betrachtet hiernach die als Pelopsäure und als Niobsäure bezeichneten Säuren als Sauerstoffverbindungen desselben Metalls; sie sind indess nicht etwa isomere Säuren, denn das gelbe Chlorid enthält etwas mehr Chlor, als das weise, und die s. g. Pelopsäure mus also etwas mehr Sauerstoff enthalten, als die s. g. Niobsäure. Eine Umwandlung der Niobsäure in Pelopsäure durch oxydirende Mittel gelang nicht; eine theilweise Reduction der letztern scheine durch einige reducirende Agentien möglich zu sein. Ueber die Gehalte der beiden Säuren an Sauerstoff giebt Rose noch nichts Genaueres an; er bemerkt nur, dass das Sauerstoffverhältnis in beiden ein sehr anomales zu sein scheine. Er bezeichnet das in beiden Säuren enthaltene

tall als Niobium, und als Niobsäure die sauerstoffreichere, a gelben Chlorid entsprechende, bis jetzt als Pelopsäure eichnete Säure. Die bisher als Niobsäure unterschiedene t er noch unbenannt; die Bezeichnung niobige Säure : er dafür nicht passend.

Aus einer Lösung des gelben Niederschlags, welcher Molybean. ch Phosphorsäure oder phosphors. Salze aus der salzs. ung von molybdäns. Ammoniak oder durch Säuren aus sphorsäurehaltiger Lösung von molybdäns. Ammoniak Ilt wird, in Aetzammoniak scheiden sich nach Zen-: (1) beim langsamen Verdunsten zuerst Krystalle eines ppelsalzes, dann solche von molybdäns. Ammoniak aus. Krystalle des Doppelsalzes sind selten einfach und ın glasglänzende Nadeln, meistens zu seideglänzenden her- oder garbenförmigen Aggregaten vereinigt; ihre sserige Lösung reagirt sauer und verliert bei gelinder wärmung allmälig, beim Kochen rascher Ammoniak unter asscheidung eines weißen, in Ammoniak löslichen Niederalags. Die Krystalle sind trocken luftbeständig; feucht rsetzen sie sich an der Luft, theilweise unter Bildung nes unlöslichen weißen pulverigen Körpers; mit Salzsäure ler Salpetersäure geben die Krystalle und ihre Lösung n gelbes Pulver. Die Krystalle sind nach Zenker  $NH_4O_5 M_0O_5 + 5 HO) + (NH_4O_5 PO_5 + 2 HO);$ s den einen näheren Bestandtheil betrachtet er das von "anberg und Struve (2) beschriebene 5/2 fachsaure Jybdäns. Ammoniak. Dasselbe Doppelsalz krystallisirt erst aus der langsam verdunstenden Lösung von krystaltem molybdäns. Ammoniak und einer kleinen Menge Osphors. Ammoniak. - Eine zur Syrupdicke eingerepfte salzs. Lösung von Molybdänsäure und wenig Osphorsäure wurde bei dem Sättigen mit Kali zu einem

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 257; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, Fharm. Centr. 1853, 420. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411; - Jahresber. f. 1852, 375.

Molybdäns Salze. Magma von Krystallschuppen, welche umkrystallisirt groffarblose glasglänzende, luftbeständige, anscheinend monklinometrische Krystalle gaben, die, wie auch die saureagirende wässerige Lösung, mit Salpetersäure oder Salmsäure gelbe Fällung gaben und beim Erhitzen unter Wasserverlust zu einem heiß gelblichen, kalt farblosen unter Sprach am nächsten der Formel 3 (KO, 3 MoO<sub>3</sub> + 3 H ) + (KO, PO<sub>5</sub> + 2 HO) + 6 HO.

Zenker hat ferner einige Mittheilungen über mol > 5. däns. Natron gemacht (1). Wird einer Lösung von lybdänsäure in kohlens. oder caustischem Natron nur lange Salpetersäure zugesetzt, als der entstehende wentse voluminöse Niederschlag beim Umrühren sich wieder löst und nicht länger, als bis die Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat, so bilden sich dann darin große farblese glasglänzende, monoklinometrische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen  $(\infty P \infty) \cdot \infty P \infty \cdot 0 P \cdot + P \cdot - P$ (Hauptaxe: Klinodiagonale: Orthodiagonale = 1:1,034:0,494, Winkel der beiden ersteren 76°35';  $+P:\infty P\infty = 118°3$  $+P:+P=63^{\circ}32'$ ). Das Salz verwittert bei wenig erhon. ter Temperatur, es löst sich leicht in heißem Wasser; sauer reagirende Lösung giebt auf Zusatz von Säure eiraen weißen voluminösen Niederschlag. Die Krystalle schmelzen leicht im Krystallwasser; die rückständige Masse schmilzt stärker erhitzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die auss gezeichnet krystallinisch erstarrt. Zenker nimmt für die Krystalle die Formel 4 NaO, 9 MoO<sub>s</sub> + 28 HO an, was a den Wasserverlust bei 100° = 26 HO. - Eine mit üb schüssigem Aetznatron versetzte und zu Syrupdicke abes dampste Lösung des vorhergehenden Salzes wird zu ein Magma perlmutterglänzender Blättchen, die sich sehr lei 🧲 🏝

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 486; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXV III, 252. Vgl. Svanberg's u. Struve's zum'Theil abweichende Angaben

Jahresber. f. 1847 u. 1848, 410.

in kaltem Wasser lösen, alkalisch reagiren, beim Erhitzen eine unbestimmte Menge Wasser verlieren und dann ziemlich schwer schmelzen. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer weißen, trüben, nicht krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Masse, deren Natrongehalt der Formel NaO, MoO, entsprach.

Wildenstein (1) bestimmte das Aequivalentgewicht Chrom. des Chroms durch die Ermittelung, wie viel chroms. Baryt bei Zersetzung einer bekannten Menge Chlorbaryum durch einfach-chroms. Kali entsteht. In 32 Versuchen wurde das 100 Th. chroms. Baryt entsprechende Gewicht Chlorbaryum = 81,52 bis 81,87, im Mittel = 81,70 gefunden, entsprechend 60,127 Baryt, und das Aequivalentgewicht des Chroms berechnet sich hieraus (das des Baryts = 76,54 vorausgesetzt) zu 26,76.

J. E. Ashby (2) hat Versuche beschrieben über die Chromozyd. Einleitung der Verbrennung flüchtiger Körper durch Chromoxyd, welches auf einem Drahtgewebe fein zertheilt (durch Einwirkung der Dämpfe von Weingeist oder auch von Ammoniak auf krystallisirte Chromsäure dargestellt) und erhitzt den Dämpfen der flüchtigen Substanzen dargeboten wird. Alkohol, Aether, Holzgeist, flüchtige Oele, Ammoniak (aus starker Ammoniakflüssigkeit verdampfend), Wasserstoff u. a. zeigten so anhaltende Glüh - und Verbrennungserscheinungen.

Der Niederschlag von einfach-chroms. Baryt aus neutralen Barytsalzen durch einfach-chroms. Kali löst sich in Chromsäure oder bei theilweiser Zersetzung durch Schwefelsäure und wird beim Verdünnen der Lösung nur zum Theil wieder ausgeschieden; der gelöst gebliebene Theil Riebt nach Bahr (3) mit Chromsäure ein in gelbbraunen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes saures Salz

(1) J. pr. Chem. LIX, 27; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 251; 1) 5. pr. Chem. 77; J. pr. Chem. Centr. 1858, 573. — (2) Phil. Mag. [4] V1; 77; J. pr. Chem. 7, 506. — (3) Aus Oefvers. af Akad Förhandl. 1852, 155 in J. pr. Chem. LX, 60.

Chroma.

Chroms. Salze. BaO, 2 CrO<sub>3</sub> + 2 HO, welches sich in Wasser langsam unter Abscheidung von einfach-saurem Salz zersetzt. Bei dem Verdunsten im leeren Raume krystallisire nach Ausscheidung des neutralen Salzes erst etwas zweifach-chroms. Baryt, dann ein saures Salz in Verbindung mit chroms. Kali, 2 (BaO, 3 CrO<sub>3</sub> + HO) + KO, 3 CrO<sub>3</sub> + HO. – Nach der Mischung von neutralem Chlorcalcium mit einfach-chroms. Kali scheide sich beim langsamen Verdunsten ein körniges, schön hochgelbes, in vielem Wasser lösliches, beim Erhitzen decrepitirendes Salz aus, 5 (CaO, CrO<sub>3</sub>) + KO, CrO<sub>3</sub>. Reiner chroms. Kalk lasse sich nur durch Behandlung von kohlens. Kalk mit Chromsäure erhalten. Saurer chroms. Kalk, durch Lösen des neutralen Salzes in Chromsäure und Verdunsten im Exsiccator dargestellt, bilde deliquescirende rothe Krystalle CaO, 2 CrO<sub>3</sub> + 3 HO.

Vanadium.

Im Bohnerz von Eschwege (vgl. den Bericht über Mineralogie) fand A. Müller (1) 0,1 pC. Vanadinsäure.

Manganoxydulsalze.

Nach Gorgeu (2) kommt den löslichen Manganoxydulsalzen im krystallisirten oder gelösten Zustande rosenrothe Färbung wesentlich zu, und farblose Lösungen solcher Salze seien unrein (die Lösung des schwefels. Salzes
erscheine farblos, wenn sie etwa 8 Nickel auf 1000 Mangan
oder 40 Eisen auf 100 Mangan enthalte, und sehr schwach
violett, wenn sie 1 Kupfer auf 100 Mangan enthalte); auch
die im amorphen Zustand weiß erscheinenden unlöslichen
Manganoxydulsalze zeigen nach ihm, wenn krystallisirt dargestellt, die rosenrothe Färbung.

Uebermangansäure.

Wöhler (3) theilt mit, dass beim Uebergiesen einer etwas größeren Menge von krystallisirtem übermangans. Kali mit vollkommen concentrirter Schweselsäure das Salz unter starker Wärmeentwickelung zersetzt wird, indem rothe Flammen aus der Masse hervorbrechen, Sauerstoff

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; J. pr. Chem. LX, 68. — (2) Compt. rend. XXXVI, 861; Instit. 1853, 162; J. pr. Chem. LIX, 825; Pharm. Centr. 1853, 383; Chem. Gaz. 1858, 248. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 373; Pharm. Centr. 1854, 32.

ird und Manganoxyd sich in spinnewebartigen dunkelin Fäden und Flocken ausscheidet; er betrachtet das iten von Flammen als einen Beweis, dass die Uebernsäure bei der Temperatur, die bei diesem Vorgang gebracht wird, gassörmig ist.

ohler(1) hat ferner die Resultate von Versuchen mitt, welche Merkel unter seiner Leitung über Phosangan angestellt hat. Wenn ein inniges Gemenge ) Th. reinem geglühtem Braunstein, 10 Th. weissnten Knochen, 5 Th. weissem Quarzsand und 3 Th. tem Kienruss in einem verklebten hessischen Tiegel 1 Stunde lang einer Hitze, bei welcher Roheisen zt, ausgesetzt wird, findet man nach dem Erkalten einer braunen durchsichtigen Schlacke einen wohlenen Regulus von Phosphormangan, welcher die von grauem Roheisen hat, sehr spröde und sehr Ulinisch ist, an der Oberfläche gewöhnlich aus einer bung von Krystallnadeln besteht und im Innern zu-Höhlungen mit isolirten glänzenden Krystallen von immter Form zeigt. Dieses Phosphormangan hat das Gew. 5,951; es ist luftbeständig, gepulvert an der rhitzt verglimmt es, und mit Salpeter bis zum Glühen ; verbrennt es mit intensiver Lichtentwickelung. Durch ure wird es theilweise gelöst, unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; ein Phoslangan, welches im Ganzen die Zusammensetzung zeigte, hinterlies dabei 65,5 pC. unlöslichen Rückund wird von Wöhler als ein Gemenge von Mn<sub>3</sub>P In P betrachtet, welche letztere Verbindung der Einng der Salzsäure widerstehe; bei anderen Reductionshen dargestelltes Phosphormangan ergab wechselnde en unlöslichen Rückstands. - Ein ähnliches geschmol-

Phosphor-

Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 371; J. pr. Chem. LX, 184; Pharm. 1853, 943.

Phosphormangan wurde erhalten durch starkes Glühen

eines Gemenges von 10 Th. geglühtem phosphors. Mangannoxydul, 3 Th. geglühtem Kienruss und 2 Th. calcinirt — em Borax im Kohlentiegel.

Arsen. Arsenige Brame (1) hat Einiges über die Einwirkung von Joddampf auf die amorphe und die krystallinische arsen ige Säure mitgetheilt, ohne indes seinen früheren Angaben (2) etwas Neues hinzuzusugen. Er hat dann noch angegeben (3), dass die braune Färbung der amorphen arsenigen Säure durch Joddampf nicht etwa auf einem Schwefelgehalt von ihm untersuchten Sorten der ersteren beruhte.

Nach A. Girard (4) lösen sich die arsenigs. San Ize von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Eisenoxyd frisch gefällt leicht in Ammoniak, ohne indess damit bestimmente Verbindungen zu bilden. Die farblose Lösung von fri sch gefälltem arsenigs. Silberoxyd in Ammoniak giebt, mit et Alkohol versetzt, nach einigen Tagen weisse durchsichtige quadratische Tafeln 2 AgO, AsO<sub>3</sub> + 4 NH<sub>3</sub>, welche in Wasser und in Alkohol unlöslich sind, sich bei 100° nicht verändern, an der Luft unter Ammoniakverlust gelb und zuletzt schwarz' werden. Arsenigs. Kupferoxyd löst sich in Ammoniak leicht zu himmelblauer Flüssigkeit, die etwas Alkohol versetzt beim freiwilligen Verdunsten freier Luft kleine blaue, in Wasser unlösliche, an der Luft sich nicht verändernde schief-rhombische Prismen der der ch Damour (5) schon früher erhaltenen Verbindung 3 Culo, AsO<sub>5</sub> + 3 NH<sub>5</sub> + 4 HO) giebt; nach Girard's Arsicht giebt das Kupferoxyd bei dieser Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure erst Sauerstoff an erstere welcher dann wieder aus der Luft ersetzt wird.

Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatrium. Die Krystalle des Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatriums, 3 NaS, AsS, + 15 HO, sind nach Ramme 1 \*

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 221. — (2) Jahresber. f. 1851, 354. — (8) Compt. rend. XXXVII, 90. — (4) Compt. rend. XXXVI, 753; Instit. 1853, 146; J. pr. Chem. LIX, 404; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 249; Chem. Gaz. 1853, 229. — (5) Berzelius' Jahresber. XXVII, 181.

.) monoklinometrisch, mit den Flächen  $\infty$  P.  $\infty$  P  $\infty$ .). +P. -P. 0 P. (2 P $\infty$ ). +P $\infty$ ; Verhältniss der agonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1:0,7620., Winkel der beiden letzteren Axen = 59°22′; im gonalen Hauptschnitt ist  $\infty$  P:  $\infty$  P = 113°30′, : (2 P $\infty$ ) = 88°50′, 0 P:  $\infty$ P = 115°13′.

Schwefelantimon.

Rose (2) hat bei einer Untersuchung der isomerilodificationen des Schwefelantimons die von Fuchs (3) ten Wahrnehmungen bestätigt und erweitert. ew. des durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile gsames Abkühlen bereiteten schwarzen krystallinichwefelantimons fand er = 4,614, nach Umwandsehr feines Pulver = 4,641 bei 16°; diese Modifigiebt ein schwarzes Pulver, sie leitet die Electricität. rothe amorphe Modification erhielt Rose nach dem nchs angegebenen Verfahren - Schmelzen der en Modification in einem dünnen Glase und mögasches Eintauchen desselben in kaltes Wasser - nur in größerer Menge; es entstand so ein aufschwimrothbraunes Pulver und grobkörniges schwarzes das letztere zeigte beim weiteren Pulvern mit zuder Feinheit immer deutlichere rothe Färbung und ec. Gew. Ungeachtet sich beim Eintauchen des olzenen Schwefelantimons in Wasser ein schwacher nach Schwefelwasserstoff entwickelte, zeigte sich dargestellte amorphe Modification doch oxydfrei. ztere Modification leitet nicht die Electricität. Einvon geschmolzenem Schwefelantimon in dünnem in Wasser gab ein Product, dessen Pulver schwarz im Schmelzen von krystallinischem Schwefelantimon m raschen Strom von Kohlensäure bildet sich ein r zinnoberrother Sublimat von amorphem Schwefel-

Pogg. Ann. XC, 40. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 122; im il. Acad. Ber. 1853, 241; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 255; J. pr. IX, 330; Pharm. Centr. 1853, 382; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. Instit. 1853, 315. — (3) Pogg. Ann. XXXI, 578.

Schwefelantimon.

antimon. Die rothe amorphe Modification geht bei 200° in die schwarze krystallinische über, auch durch den Einfluss einiger Säuren. Concentrirte Salzsäure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte allmälig; verdünnte Salzsäure beim Kochen; verdünnte Schwefelsäure beim Kochen langsam und unvollständig; concentrirte Schwefelsäure, die schon in der Kälte mit Schwefelantimon schweflige Säure entwickelt, nicht: Weinsäure oder Weinstein selbst bei längerem Kochen nicht. – Das aus Antimonoxydlösungen 'mittelst Schwefelwasserstoff gefällte orangefarbene amorphe Schwefelantimon hält selbst bei 1900 noch etwas Wasser (0,61 pC.) zurück; es ergab das spec. Gew. 4,421; bei 200° wird es wasserfrei und geht es in die schwarze krystallinische Modification über. Auch durch Säuren, namentlich Salzsäure, erleidet es diese Umwandlung, doch etwas schwieriger, als das durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen bereitete rothe Schwefelantimon; Kochen mit Weinstein oder Weinsäure bewirkt die Umwandlung nicht.

H. Rose zeigt ferner (1), dass auch die Beschaffenheit und Farbe der aus Schweselantimon und Antimonoxyd zusammengeschmolzenen Massen (des sog. vitrum antimonü) wesentlich von dem schnelleren oder langsameren Erkalten abhängen. — Durch Zusammenschmelzen von wenig Oxyd und viel Schweselantimon wird eine schwarze Verbindung erhalten, welche — in nicht allzu dünne Platten ausgegossen — innen krystallinisch, aussen glasartig erstarrt; die glasartigen Partieen geben auf unglasirtem Porcellan einen rothen Strich und leiten nicht die Electricität, die krystallinischen geben einen schwarzen Strich und sind Leiter der Electricität. — Die Verbindung aus mehr Oxyd und weniger Schweselantimon lässt sich durch äußerst langsames Erkalten der geschmolzenen Masse noch krystallinisch

Pogg. Ann. LXXXIX, 316; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 250;
 Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 259; Pharm. Centr. 1853, 389; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 106; Instit. 1853, 316.

ualten, ist dann grauschwarz, auf Porcellan einen in's thliche stechenden Strich gebend, und ein Halbleiter der etricität; rasch erkaltet ist diese Verbindung glasartig I röthlich, auf Porcellan einen rothen Strich gebend, ein htleiter der Electricität. Beim Erstarren auf Porcellan; ossener Tropfen ist das Aeufsere glasartig, das Innere stallinisch. Vollkommen glasartig wird diese wie die hergehende Verbindung durch Schmelzen und nachheri-Ausgießen in kaltes Wasser erhalten.

enwererintimon.

A. Löwe (1) macht folgenden, auf wiederholte Verhe gestützten Vorschlag zur Bearbeitung der Siebenbürger urhaltigen Golderze, um neben dem edlen Metall auch Tellur im Großen zu gewinnen. Der Erzschlich wird Entfernung der kohlens. Salze mit verdünnter Salzsäure andelt, dann in concentrirte Schwefelsäure eingetragen zuletzt damit gekocht, so lange noch schweflige Säure fortgeht; die zersetzte Masse wird in mit Salzsäure verztes Wasser eingetragen, nach dem Klären die Flüssigt vom Bodensatz (schwefels. Bleioxyd, Gold und Quarz) gezogen, letzterer zum Regulus geschmolzen und auf den Idgehalt verarbeitet, aus der Flüssigkeit des Tellur durch ik gefällt (2), ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Das spec. Gew. von im Wasserstoffgasstrome destillira und geschmolzenem Tellur fand Löwe = 6,180.

Cellur.

Versuche über die Wirkung des Tellurs auf den lebenn Organismus, namentlich wenn es demselben in Form
n telluriger Säure oder tellurigs. Kali gereicht wird, hat
Hansen (3) beschrieben. Wir heben hier nur hervor,
is bei Menschen wiederholte Gaben von 0,05 bis 0,08
m. saurem tellurigs. Kali die Gesundheit nicht in erheb-

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 727; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 168; m. Ch. Pharm. LXXXVIII, 231. — (2) Das so gefällte Tellur entelt Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei; Löwe selbst kennt die Fällung mittelst schweßiger Säure als vorzüglicher. — (3) Ann. Pharm. LXXXVI, 208; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 51; J. pharm. XXIV, 238.

licher Weise störten; stets zeigte sich, dass alsbald nack dem Einführen von telluriger Säure oder tellurigs. Kali im den Organismus der Athem starken knoblauchartigen Geruck annahm und lange behielt.

₩ismuth Wismuthoxydul.

R. Schneider (1) hat die früheren Versuche zur Dar stellung des Wismuthoxyduls BiO<sub>2</sub> discutirt und eigen Versuche über dasselbe mitgetheilt. - Beim Erhitzen vor weins. Wismuthoxydsalzen oder Doppelsalzen in einem Stro von Wasserstoffgas auf 150 bis 200° scheint sich Wismuth oxydul nur vorübergehend zu bilden, während unter tiefe greifender Zersetzung der Salze das Wismuthoxyd theil weise zu metallischem Wismuth reducirt wird. Beim E hitzen von schwefels. Wismuthoxyd-Kali im Wasserstof strome etwas über 300° wird außer Wasser und Schwefelsäu etwas schweflige Säure ausgegeben, und ein schwarze Rückstand erhalten, der neben vielem Wismuthoxydul etw Schwefelwismuth enthält. Bei dem Erhitzen einer Lösur von weins. Wismuthoxyd in Kali mit Traubenzucker wi das Wismuthoxvd direct zu Metall reducirt. - Aus ein-Mischung heißer concentrirter Lösungen von salpeter Wismuthoxyd und Weinsäure scheiden sich nach dem E kalten kleine glänzende Krystalle von weins. Wismuthox aus, nach Schneider BiO<sub>3</sub>, 3 C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 6 HO (5 H. entweichen bei 100°, das sechste Aeq. Wasser bei 160 - ; über 160° zersetzt sich das Salz); wird dasselbe mit heiße Wasser übergossen und Kali in kleinen Quantitäten zug setzt; so tritt anfangs weisse Trübung ein und auf Zusa 💤 von mehr Kali entsteht eine klare Lösung, die durch Marie schen mit mehr Wasser oder Kali nicht getrübt wird. Be ei der Einwirkung einer solchen Lösung von weins. Wismut oxyd-Kali auf eine ähnlich bereitete von weins. Zinnoxydu Kali (vgl. bei Zinn) entstehen, je nach der Verdünnur schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Koche

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 45; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVI 12, 260; J. pr. Chem. LVIII, 327.

braune Doppelverbindungen von Wismuthoxydul, Zinnoxyd Weinsäure, die in einem geringen Ueberschufs von Kali bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser zu dunkelbraunen Flüssigkeiten löslich sind. Aus diesen Verbindurgen lässt sich das Wismuthoxydul nicht durch directe Behandlung mit concentrirtem Kali abscheiden. Durch Zusatz gewisser Salze (kohlens. oder schwefels. Natron, Chlornatrium) zu den schwach alkalischen Lösungen dieser Doppelverbindungen werden braune Verbindungen von Zinnoxyd und Wismuthoxydul, schon bei niedrigerer Temperatur oder beim Kochen, abgeschieden, die nach Schneider's Ansicht wesentlich SnO2 auf BiO2 enthalten; bei An wendung einer Zinnsesquioxydlösung an der Stelle einer Zin noxydullösung unter sonst gleichen Umständen bilde sich eine ähnliche Verbindung, die 2 SnO2 auf BiO2 enthalte; diesen Verbindungen von Zinnoxyd und Wismuth-Oxydul lasse sich das erstere durch Kali nur dann vollständig entziehen, wenn sie nicht erst durch Kochen abgeschieden ₩orden seien. – Durch das Eingiessen einer salzs. Lösung von gleich viel Aequivalenten Wismuthoxyd und Zinnchlorür in eine mäßig concentrirte Kalilösung wird ein voluminöser schwarzbrauner, aus Zinnoxyd und Wismuth-Oxydul bestehender Niederschlag erhalten, dem das Zinnoxyd durch Behandlung mit concentrirtem Kali entzogen werden kann. Das so dargestellte, bei möglichstem Luftabschluss Sewaschene und getrocknete Wismuthoxydul wird durch Ein wirkung stärkerer Säuren zu Metall und Oxyd; im leeren Raume oder bei 100° getrocknet ist es ein schwarz-States krystallinisches Pulver, welches noch etwa 1 pC. Wasser enthält, bei gewöhnlicher Temperatur wenig Nei-Rung hat, sich höher zu oxydiren, aber an der Luft erhitzt enblicklich zu Oxyd verglimmt (feucht der Luft dargeboten überzieht es sich bald mit weißem Oxydhydrat); in einem Kohlensäurestrom geglüht ist es wasserfreies BiO2, auch bei längerem Kochen mit concentrirtem Kali scheint dazu zu werden), ein hellgraues Pulver, welches selbst

Wisn Ozyd bei längerem Liegen an der Luft sich nicht bemerkbar höher oxydirt und beim Glühen nur allmälig zu Oxyd wird.

Zink. Zinkozyd. Das von H. Grüneberg (1) empfohlene Verfahren, zum Zweck der Reinigung von Zinklösungen das darin enthaltene Eisenoxydul mittelst unterchlorigs. Natrons (aus Chlorkalklösung und kohlens. Natron), statt mittelst Chlor, zu Oxyd zu machen, ist ein schon früher mehrfach besprochenes (2).

H. Jordan (3) beschrieb das Vorkommen krystallisirten Zinkoxyds in dem Hohofen der Fischbacher Schmelze bei Saarbrücken; die meist grünen, selten farblosen Krystalle zeigten hexagonale Form,  $\infty$  P. 0 P, seltner auch P. Schabus (4) fand für P die Neigung der Flächen in den Endkanten = 127°42′,5, woraus die Länge der Hauptaxe = 1,6034.

Einwirkung des Zinks auf ChlorNach Ritthausen (5) wirkt Zink auf Chlorammoniumlösung selbst in der Hitze und nach längerer Zeit kaum merklich, auf mit etwas Salzsäure oder Ammoniak versetzte auch nur vorübergehend ein; es zersetzt hingegen chlorkupferhaltige Chlorammoniumlösung, namentlich wenn sie etwas sauer oder ammoniakalisch ist, unter reichlicher Wasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Kupfer, und bald scheiden sich durchsichtige weiße prismatische Krystalle ZnCl, NH<sub>3</sub> aus. Dieselbe Verbindung scheint sich zu bilden, wenn Zink und Kupfer oder auch Zink und Silber in Chlorammoniumlösung sich berühren; sie entwickelt beim Erwärmen nur Ammoniak, löst sich nicht vollständig in Wasser, läßt sich aus heißer Salmiaklösung unverändert umkrystallisiren.

Jodsink-L**mmo**niak. Die Krystalle des Jodzink-Ammoniaks ZnJ + 2 NH<sub>3</sub> sind nach Rammelsberg (6) rhombisch,  $\infty \check{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ .  $\check{P} \infty$ , manchmal mit untergeordneten Flächen von P; Ver-

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 480. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., III, 7. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 8. — (4) Wien. Acad. Ber. XI, 9. — (5) J. pr. Chem. LX, 473. — (6) Pogg. Ann. XC, 19.

iltnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7922:1:0,5754;  $\infty : \tilde{P} \infty \text{ an der Hauptaxe} = 120^{\circ} 10^{\circ}.$ 

E. Schüler (1) hat Untersuchungen über die Dar- Cadmium. ellung von krystallisirtem Schwefelcadmium und über einige verbinden. dere Cadmiumverbindungen angestellt. - Durch Fälng mit Schwefelwasserstoff erhaltenes, scharf getrocknetes hwefelcadmium wurde mit 5 Th. kohlens. Kali und eben viel Schwefel innig gemengt in einem Porcellantiegel wa eine Stunde lang einer nicht allzuhohen Temperatur sgesetzt; nach langsamem Erkalten und Auswaschen des hwefelkaliums fand sich an dem Boden des Tiegels das broefelcadmium in mikroscopischen Krystallen angesamalt (2). Die Zusammensetzung derselben entsprach der ermel CdS, das spec. Gew. war 4,5, die Härte 3,5, wie i dem natürlichen Schwefelcadmium (Greenockit); sie zeign im Allgemeinen hexagonale Prismen mit Pyramiden sicher Ordnung, namentlich einer von 87°14' und einer 124° 37' Seitenkantenwinkel, außerdem noch einige nicht man bestimmte hemiëdrische Gestalten. Kleine Krystalle Schwefelcadmium wurden auch nach Durocher's (3) rahren, durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasstoffgas über möglichst stark erhitztes Chlorcadmium, halten (4). - Krystallinisches Cadmiumoxyd wurde durch rkes Glühen von salpeters. Cadmiumoxyd erhalten; es im auffallenden Lichte dunkel-blauschwarz, im durchlenden Lichte dunkelbraun mit einem Stich ins Violette, igt unter dem Mikroscop (anscheinend regulär-)octaësche Form, giebt ein dunkelbraunes Pulver. — Bei dem ≥berleiten von trockenem Wasserstoffgas über rothglühen-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 34; im Ausz. J. pr. Chem. LX, Fharm. Centr. 1853, 922. - (2) War die Temperatur zu hoch geoder Kohlenpulver zugesetzt worden, so schied sich das Schwefel-Imium in breiten, gelben, durchscheinenden, zu dünnen Lamellen Atharen Blättchen ab. — (3) Jahresber. f. 1851, 17. — (4) Auf keine beiden hier angegebenen Weisen liess sich das Schwefelzink krystal-

erhalten.

er des schwefels. Cadminmoxyd bildet dieses (abweichend vo dem Verhalten des schwefels. Zinkoxyds) kein Oxysulfur sondern reines Schwefelcadmium, und etwas Cadmium wirms regulinisch ausgeschieden. - Wird zu einer Lösung vo Cadmium in Salzsäure überschüssiges Ammoniak zugesetze so löst sich bekanntlich der anfangs entstehende Niede: schlag wieder, und diese Lösung scheidet beim Verdunst des Ammoniaks krystallinische Krusten ab. Die diese Krusten sten bildende Verbindung fällt sogleich bei Zusatz von ven dünnter Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung in Formen eines feinen, aus mikroscopischen Krystallen bestehend Pulvers nieder; sie hat die Zusammensetzung CdCl + 3 NI ist schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt beim Erhit zu einer klaren, blätterig-krystallinisch erstarrenden Fl sigkeit und verflüchtigt sich dabei. Wird in die aus sallenze Cadmiumlösung und überschüssigem Ammoniak erhaltene klare Flüssigkeit reine schweflige Säure geleitet, so bil-let sich ein weißer krystallinischer Niederschlag, welcher = Ich in überschüssiger schwefliger Säure theilweise löst, alber beim Kochen fast augenblicklich wieder ausscheidet; die ser Niederschlag ist in reinem Wasser fast unlöslich, an der Luft erhitzt entwickelt er schwefligs. Ammoniak und lässt er ein Gemenge von Cadmiumoxyd und schwefels. Cadmiumoxyd zurück; sein Gehalt an Cadmiumoxyd und schwefliger Säure entsprach der Formel CdO, SO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>O SO<sub>2</sub>. - Ueber die Cyanverbindungen des Cadmiums up die Einwirkung dieses Metalls auf Jodäthyl vgl. den Bericht über organische Chemie.

Zinn. Zinneblorür.

R. Schneider (1) bestätigte für das krystallisis Zinnchlorür die schon früher (2) dafür gefundene Zusstmensetzung SnCl + 2 HO; die Krystalle sind nach il dünne monoklinometrische Säulen, mit Abstumpfungen den stumpferen und den schärferen Seitenkanten und ei

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 59; J. pr. Chem. LVIII, 24 (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 356.

lichen Zuschärfung an den Enden, wie sie an dem Augit Zinnehlorter. öhnlich ist. — 1 Th. krystallisirtes Zinnchlorür mit 3 Th. insäure in hinlänglich vielem heißem Wasser gelöst und Aetzkali vorsichtig bis zu neutraler Reaction versetzt, t eine klare farblose Lösung, die ohne Trübung geat und mit beliebig viel Wasser versetzt werden kann; in dieser Lösung durch ferneren Zusatz von wenig Kali entlich beim Erwärmen entstehende weise Niederschlag l von etwas mehr zugefügtem Kali wieder gelöst.

Wöhler (1) theilte die Resultate von Versuchen mit, Zinnjoder. :he Dünhaupt unter seiner Leitung über die Bildung Zinnjodür anstellte. Man erhält diese Verbindung in nen glänzenden gelbrothen Prismen, wenn man in einer en Glasröhre ziemlich concentrirte Jodwasserstoffsäure Stanniolstreifen Tage lang in gelindem Sieden erhält, · noch leichter, wenn man das Zinn mit der Säure in starkes Glasrohr eingeschmolzen stundenlang auf 120 höchstens 150° erhitzt; nach dem Erkalten ist das noch ge Zinn mit Krystallen besetzt. Nach eintägigem Eran von Zinn und Jodamyl, die in ein Glasrohr eingenolzen waren, auf 180° fanden sich die Stanniolblätter wo das Rohr am schnellsten erkaltet war, mit gelbien Quadratoctaëdern besetzt, da aber, wo das Rohr in tauchend langsam erkaltet war, mit glänzenden schweelben Prismen, die beim Herausnehmen gelbroth wur-; es blieb unentschieden, ob sich zwei dimorphe Varieen des Zinnjodürs oder zwei verschiedene Verbindungen pildet hatten.

A. Knop (2) hat Mittheilungen gemacht über die Kryllisation des salpeters. Bleioxydes, wo er bei langsamem Bleioxyd. ordunsten der kalten Lösung durchsichtige, bei Abkühng der warm gesättigten Lösung oder Verdampfen in der arme undurchsichtige Krystalle erhielt; die Entstehung

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 374; Pharm. Centr. 1854, 31. Pharm. Centr. 1853, 17.

der letzteren erklärt er dadurch, dass die einen größerer Krystall zusammensetzenden, verzerrt ausgebildeten Individuel duen den Raum nicht vollständig erfüllen.

Chlorblei.

Nach Rivot, Beudant und Daguin (1) löst kaltverdünnte Salzsäure das braune Bleihyperoxyd ohne Gaentwickelung zu einer rosenfarbigen Flüssigkeit, aus wellcher Alkalien unverändertes Bleihyperoxyd fällen; im leereRaume über concentrirter Kalilösung gebe die saure roser
rothe Lösung neben Krystallen von Chlorblei PbCl noandere, die wahrscheinlich PbCl, seien (2).

Eisen. Eisenoxydhydrat.

Hinsichtlich früherer Angaben, dass Eisenoxy hydrat bei längerem Aufbewahren unter Wasser krystal nisch und in verdünnten schwächeren Säuren schwierie löslich werde, bemerkt Limberger (3), dass diese Venne änderung namentlich durch die Einwirkung einer eini -Grade unter 0º liegenden Temperatur eintrete. stein (4) bestätigte dies; er fand für das durch Gefrieren deutlich krystallinisch gewordene Hydrat nach dem Trocksnen bei 100° die Zusammensetzung Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 HO, wie für das amorphe, während er früher für durch jahrelanges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch gewordenes Hydrat, welches auch noch schwieriger loslich war, die Zusammensetzung 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 HO gefunden hatte. - Fehling (5) fand, dass seit einem Jahre unter Wasser aufbewahrtes Eisenoxydhydrat nur etwa halb so viel arsenige Säure ausfällte, als frisch bereitetes unter denselben Umständen.

Pharmakologisch-chemische Bemerkungen über die Eisenpräparate hat Wackenroder (6), Erfahrungen über die Darstellung der officinellen Eisenchloridlösung Sandrock (7) mitgetheilt.

 <sup>(1)</sup> Ann. min. [5] IV, 289. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 628.
 (8) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 372; Pharm. Centr. 1853, 788.
 (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 373; Pharm. Centr. 1853, 783.
 (5) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 87; Pharm. Centr. 1853, 367. — (6) Arch.

Flarm. [2] LXXV, 1. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 158.

8. Hausmann (1) untersuchte die Verbindungen des Salpetere. Eisenoxyds mit der Salpetersäure. Durch Eindampfen der rothbrausen Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Erme zu Syrupconsistenz, Zusatz des halben Volums Salpetersäure und Krystallisirenlassen erhielt er prismatische, bei 35° schmelzende Krystalle, die zwischen Fliesspapier ausgepresst farblos waren und die Zusammensetzung Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 NO<sub>5</sub> + 12 HO ergaben. Durch Vermischen der sehr concentrirten salpeters. Eisenoxydlösung mit Wasser, bis die Farbe hell rothgelb wurde, Erhitzen zum Kochen und Versetzen der nun blutrothen Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salpetersäure erhielt er einen ocherfarbigen, in kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Wasser mit tief rother Färbung leicht löslichen Niederschlag, der mit salpetersäurehaltigem Wasser und dann mit Weingeist (worin er schwerer löslich, als in Wasser) ausgewaschen wurde; derselbe wurde bei 100° getrocknet schwer lös lich und ergab die Zusammensetzung 8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 NO<sub>5</sub>, 3 HO. Die sehr concentrirte, wenig Säureüberschuss enthaltende salpeters. Eisenoxydlösung gab, mit sehr viel Wasser verdünnt und dann längere Zeit einer der Siedehitze nahen Temperatur ausgesetzt, oft einen ocherfarbigen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften, wie der vorhergehende, aber von der Zusammensetzung 36 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>5</sub>, 48 HO. Bei Behandlung von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure entstand ein rostfarbener, in Salpetersäure schwierig, in Wasser etwas löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung 8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>5</sub>, 12 HO.

Bahr (2) hat das Metall, welches Ullgren (3) aus dem Chromeisenstein von Röras als ein vermeintlich neues erhalten und als Aridium bezeichnet hatte, darzustellen ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 109; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 185; Phorm. Centr. 1854, 298. Vgl. Ordway's Untersuchung im Jahresber. f. 1850, 827. — (2) Aus Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1852, 161 in J. pr. Chem. LX, 27; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 264; Pharm. Centr. 1853, 400. — (8) Jahresber. f. 1850, 328.

sucht, und ist bei seinen Untersuchungen zu dem Schlumgekommen, das vermeintlich neue Metall sei Eisen und einem Gehalt an Phosphor und wahrscheinlich etwas Chro-

Kobalt. Kobaltozydul, Genth (1) theilte mit, dass Reakirt die der von sterem entdeckten (2) krystallinischen Modification des Nick oxyduls entsprechende Modification des Kobaltoxyduls fällig erhalten hat, durch Zersetzen des von Genth frübeschriebenen (3), von Fremy (4) als salzs. Roseokobaltia benannten Salzes durch Hitze, wo es dann nach dem Auflösen des Chlorkobalts rein zurückblieb. Es bildet eisenschwarze glänzende mikroscopische Octaëder, die nicht magnetisch und in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich sind, aber sich bei dem Schmelzen mit zweifach schwefels. Kali leicht lösen. Genth hatte früher bei der Zersetzung des erwähnten Salzes oft metallisches Kobalt, aber niemals dieses Oxyd erhalten.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen. Nach einer Angabe von Gregory (5) ist das von Fremy (6) als salzs. Roseokobaltiak bezeichnete und als Co<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 5 NH<sub>3</sub>, HO betrachtete rothe Salz nach der Formel Co<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 5 NH<sub>3</sub> zusammengesetzt; Claudet (7) hatte dafür die Zusammensetzung Co<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>H<sub>1e</sub> angenommen.— Für das von Fremy (8) als salzs. Luteokobaltiak benannte und als Co<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 6 NH<sub>3</sub> betrachtete gelbe Salz fand Gregory dieselbe Zusammensetzung.

Kupfer.
Schwefligs.
Verbindungen des
Kupferoxyduls.

Péan de Saint-Gilles (9) hat, im Anschluß an seine Untersuchung der schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds (10), die schwefligs. Verbindungen des Kupfer-

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 120; Chem. Gaz. 1853, 91; J. pr. Chem. LVIII, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 139. — (3) Jahresber. f. 1851, 360. — (4) Jahresber. f. 1852, 412. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 125. — (6) Jahresber. f. 1852, 412. — (7) Jahresberg. 1851, 362. — (8) Jahresber. f. 1852, 407 f. — (9) Compt. rend. XXXII, 1086; J. pr. Chem. LX, 95; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 265; Pharm. Cemet. 1858, 753. Balard's Bericht über diese Untersuchungen Compt. rend. XXXVIII, 346; Instit. 1854, 83. Ueber frühere Untersuchungen schwefligs. Verbindungen des Kupferoxydus vgl. Jahresber. f. 1851, 366 ff. — (10) Jahresber. f. 1852, 415.

oxyduls untersucht. Einfache schwefligs. Kupferoxydulsalze Behmefligs. scheinen ihm eben so wenig zu existizen, als solche schwef- bindungen ligs. Kupferoxydsalze. — Durch langsames Einleiten von oxydula. schwefliger Säure in eine Lösung von essigs. Kupferoxyd erhielt er einen gelben flockigen Niederschlag Cu.O., SO. + CuO, SO<sub>2</sub> + 5 HO, welcher sich an trockener Luft nicht verändert, in Wasser nicht löst, in schwefliger Säure und Essigsäure ohne Zersetzung, in Kupferoxydsalzen unter grüner, in Ammoniak unter blauer Färbung löslich ist und mit Kali ein grünliches Gemenge von Kupferoxydhydrat und Oxydul giebt; dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von schwefligs. Alkali auf überschüssiges Kupferoxydsalz, hält aber dann meist kleine Mengen des schwefligs. Alkalis zurück. Beim Verdampfen der Lösungen 'dieser gelben Verbindung scheidet sich die von Rammelsberg (1) und Rogojski (2) untersuchte, nur 3 Aeq. See weniger enthaltende rothe Verbindung Cu2O, SO2 + CuO, SO<sub>2</sub> + 2 HO aus, welche durch die Lösungsmittel der gelben Verbindung nicht angegriffen wird und mit Kali ein bräunliches Gemenge von wasserfreiem Kupferoxydul giebt. - Verbindungen von schwefligs. pferoxydul mit schwefligs. Alkalien entstehen bei Einwirkung eines Ueberschusses der letzteren auf Kupferoxyd-💶ze. Die kali- und die natronhaltigen sind unbeständig und schwierig rein zu erhalten. Durch Einwirkung von iberschüssigem schwefligs. Ammoniak auf Kupferchlorür worde ein in feinen Nadeln, nach dem Umkrystallisiren aus der Mutterlauge in voluminösen Prismen krystallisirendes Salz  $Cu_2O$ ,  $SO_2 + 7$  (NH<sub>4</sub>O,  $SO_2$ ) + 10 HO erhalten, welches an feuchter Luft rasch Sauerstoff absorbirt, sich dabei blau färbt und nach Ammoniak riecht. Durch Sättengen Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure wird das schon von Rogojski (3) untersuchte, in Wasser

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXVII, 897; Berzelius' Jahresber. XXVI, 206. — (2) Jahresber. f. 1851, 367. — (3) Daselhst, 366.

bindungen des Kupfer-

schwedigs. unlösliche Salz Cu2O, SO2 + NH4O, SO2 erhalten; dafs sich bei längerer Einwirkung von schwefliger Säure auf letzteres Salz reines schwefligs. Kupferoxydul bilde, läugnet Réan de Saint-Gilles, Rogojski's Angaben entgegen; de von Letzterem angegebene Einwirkung findet nach Ersterem nur bei Luftzutritt statt, und das sich dann bildende rothe Salz sei schwefligs. Kupferoxyd - Kupferoxydul. -Mit schwefliger Säure gesättigte concentrirte Lösungen von schwefligs. Ammoniak und schwefels. Kupferoxyd geben eine anfangs klar bleibende grüne Mischung, die nach einken Stunden hellgrüne Krystalle einer in der Mutterlauge nicht wieder löslichen Verbindung (Cu.O., SO.  $+ NH_4O, SO_2) + (Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_3) + 5 HO$ abscheidet; eine entsprechend zusammengesetzte und isomorphe Kaliverbindung lasse sich gleichfalls, doch ihrer. Unbeständigkeit wegen schwieriger, darstellen.

des Chlor ammoniums uf Kupfer.

Ritthausen (1) hat die Einwirkung des Chlorammoniums auf Kupfer untersucht, welche nach seinen Beobachtungen nur bei Luftzutritt statt hat. - Bei vorhandenem Ueberschuss von Kupser bildet sich ein weißes Salz Cu2Cl + NH<sub>3</sub>, welches erhalten wird, wenn man kalt gesättigte Chlorammoniumlösung mit fein zertheiltem Kupfer bis nahe zum Sieden erhitzt (so lange als keine starke Ammoniakentwickelung eintritt) und die farblose Lösung krystallisiren läst, die sich indess alsbald blau färbt, wo sich dann den weißen Krystallen auch blaue beimengen (filtrirt man die ursprüngliche heifse Lösung unmittelbar in das halbe Volum Wasser, so wird der größte Theil des blauen Salzes nebst wenig von dem weißen zersetzt, und die nun noch warm abermals filtrirte Flüssigkeit giebt beim Erkalten reine Krystalle des weissen Salzes). Das weisse Salz Cu<sub>2</sub>Cl + NH<sub>3</sub> krystallisirt in Rhombendodekaëdern; es wird durch Wasser gelb gefärbt und zersetzt, durch Alkohol nicht verändert,

<sup>(1)</sup> J. Fr. Chem. LIX, 869; im Auss. Am. Ch. Pharm. LXXXVIII, 268; Pharm. Centr. 1853, 839.

i in Säuren unter Zersetzung (aus der Lösung in Einwirkung des Chlorencentrirter heißer Salzsäure schieden sich beim ammonlums auf Kupfer. weisse Krystalle ab, die 3 Cu<sub>2</sub>Cl + 2 NH<sub>4</sub>Cl zu enen, sich an der Luft etwas bräunten, durch Waser gelber Färbung zersetzt, durch Alkohol nicht t wurden; die Darstellung von Cu2Cl, NH4Cl nicht), löst sich in concentrirter heißer Chlorammoing unter Bläuung bei Luftzutritt; an der Luft übersich bald mit einer bläulich-grünen oder violetten , bei 100° wird daraus nur langsam unter Bräunung mmoniak ausgetrieben, beim Glühen bleibt weißes hlorür. - In einer das vorhergehende Salz enthalflüssigkeit bildet sich bei Einwirkung der Luft ein ialz, das in anscheinend rhombischen Krystallen schend ein Prisma und eine auf die Prismakanten ste Pyramide) krystallisirt; es bildet sich auch en Krystallen, wenn man Chlorammoniumlösung fer lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ie blauen Krystalle sind Cu<sub>2</sub>Cl, NH<sub>2</sub> + CuCl, NH<sub>3</sub> sie zersetzen sich gut getrocknet an der Luft nur , mit Mutterlauge befeuchtet rasch unter bläulich-Färbung, werden durch Wasser (unter Ausscheim Kupferoxydul und einem gelbgrünen Pulver) ohol zersetzt, lösen sich in Säuren unter Zersetzung Lösung in warmer Salzsäure oder Salpetersäure irte beim Erkalten die mehrfach untersuchte Ver-CuCl + NH<sub>4</sub>Cl + 2 HO), geben bei 100° unter Wasser und vielleicht etwas Ammoniak ab, hinbeim Glühen Kupferchlorür. — Die Flüssigkeit, her sich das blaue Salz abgeschieden, enthält noch serer Menge nach längerem Stehen an der Luft) es Salz; dieses krystallisirt daraus (namentlich aus ik zur Darstellung des blauen Salzes benutzter littligkeit) bei niedriger Temperatur in großen , welche die Zusammensetzung CuCl, NH. + NH. Cl urch Wasser unter Abscheidung eines blauen und

des Chlor-

ammonlums geringerem Grad verändert, durch Säuren unter Zersetzun gelöst werden (die Lösung in verdünnter Salzsäure ode Salpetersäure giebt Krystalle von CuCl + NH<sub>4</sub>Cl + 2 HO

Das blaue krystallisirte Salz giebt in wässerigem Chlor ammonium gelöst bei anhaltendem Kochen unter Ammonialentwickelung ein hellblaues Pulver; ebenso, wenn es m seiner Mutterlauge längere Zeit an der Luft steht, wo der hellblaue Zersetzungsproduct sich auch als Kruste absch det. Bei der Bildung des hellblauen Pulvers geht d Kupferchlorür in Kupferchlorid und Kupferoxyd über; dem Auslaugen desselben mit heißem Wasser nimmt dies Chlorkupfer, Ammoniak und Chlorammonium auf, und bleibt ein blaugrünes Pulver, das s. g. Braunschweiger Grause für dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 1000 Ritthausen die Formel CuCl, 3 CuO + 3 HO anfstellt.

Kunfersinn. legirungen.

Rieffel (1) hat Angaben über die Legirungen Kupfer und Zinn mitgetheilt. Als wahre chemische Verbindungen nennt er CuSn<sub>48</sub>, CuSn<sub>24</sub>, CuSn, SnCu<sub>24</sub>, SnCu<sub>48</sub> SnCu<sub>72</sub>, SnCu<sub>96</sub>. In SnCu (in großen stahlgrauen Blättern krystallisirend, hart, brüchig, gegen 400° schmelzend) seien die Eigenschaften der Bestandtheile nahezu aufgehoben, den andern Verbindungen treten die Eigenschaften des vorwiegenden Bestandtheils hervor. Bei der Bildung dieser Verbindungen trete stets Verdichtung ein. Ueber die Darstellung dieser Verbindungen im reinen Zustand giebt Rieffel nichts Genaueres an.

Quecksilber.

Nicklès (2) bemerkt zu Horsford's Versuchen (3) über die Durchdringbarkeit von Metallen durch Quecksilber

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 450; J. pr. Chem. LX, 370; Centr, 1853, 701; Chem. Gaz. 1853, 448. — (2) Compt. rend. XXX 154; Arch. ph. nat. XXII, 162; J. pharm. [8] XXIII, 50; Sill, Am [2] XV, 107; Chem. Gaz. 1853, 89; J. pr. Chem. LVIII 316; Poss Ann. LXXXVIII, 835; Pharm. Centr. 1853, 187 (an weich letztes Ort W. Knop die Durchdringbarkeit des Kupfers für Quecksilber stätigt). — (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 413 f.

Kupfer und Messing allerdings für das Quecksilber Quecks rchdringbar sind. Nach Nicklès wird jedes Metall, das Orn Quecksilber benetzt wird, auch allmälig von ihm durch-Langen. Er prüfte die Metalle so, dass er Furchen in lieselben ritzte, die er mit Quecksilberchloridlösung benetzte dann mit Quecksilber in Berührung brachte. Er findet ize Metalle in folgender Reihe abnehmend durchdringbar : Zink, Cadmium und Zinn, Blei, Silber, Gold, Kupfer; durchdringbar zeigten sich auch die Legirung von 3 bis 4 pC. Amtimon auf 97 bis 96 Zinn, Bronze, Messing; nicht durchdringbar zeigten sich Eisen, Nickel, Antimon und Platin, auch die Legirung von gleichen Theilen Antimon und Zinn.

Hirzel (1) hat, zur Vervollständigung seiner Unter- Quecksilbersuchungen über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf die Ammoniakverbindungen (2), das Verhalten des Quecksilberoxyds zu molybdäns., arsenigs., citrons. und traubens. Ammoniak untersucht. Wir müssen auf die Abhandlung

selbst verweisen.

Städeler (3) hat mehrere Verbindungen von basi- Salpeters. chem salpeters. Quecksilberoxydul mit salpeters. Salzen oxydulvertersucht. Aus einer Mischung mässig concentrirter Lörangen von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Bleixyd scheidet sich alsbald ein aus mikroscopischen Octaëdern mit untergeordneten Würfelflächen) bestehender schwerer eißer Niederschlag ab, bei Anwendung verdünnter Lösungen Iden sich allmälig größere diamantglänzende Krystalle. e Zusammensetzung dieser Verbindung ist 2 (PbO, NO<sub>5</sub>) 2 Hg.O. NOs; die Bildung derselben wird auch durch en großen Ueberschuss freier Salpetersäure nicht verlert; die Verbindung löst sich beim Kochen mit der en Mutterlauge oder mit verdünnter Salpetersäure und tallisirt beim Erkalten der Lösung wieder, aber durch

<sup>)</sup> Zeitschr. Pharm. 1853, 17. 33. 49. — (2) Jahresber. f. 1852, - (8) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. '85; J. pr. Chem. LXI, 471.



salpeters. reines Wasser wird sie schon in der Kälte zu salpeters. oxyddiyr Bleioxyd und einem amorphen citrongelben, beim Erhitzen grünlich werdenden basischen Salze zerlegt. Mischung der Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Baryt erhält man ein ganz ähnliches Doppelsalz 2 (BaO, NO<sub>5</sub>) + 2 Hg<sub>2</sub>O, NO<sub>5</sub>. Die entsprechende Strontanverbindung ist viel leichter löslich und wird desshalb nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen erhalten, am besten, indem man in einer gesättigten sauren Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul in der Hitze salpeters. Strontian und krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul löst und erkalten lässt, wo zuerst die Strontianverbindung in kleinen Krystallen, später überschüssiges Quecksilbersalz in großen Tafeln sich ausscheidet; die Strontianverbindung kann durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge in größeren Krystallen erhalten werden, sie ist 2 (SrO, NO<sub>5</sub>) + 2 Hg<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NO<sub>3</sub> und scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufnehmen und dann in Prismen krystallisiren zu können. Die drei beschriebenen Doppelsalze sind, aus saurer Lösung und bei Abschluss des Lichts krystallisirt, farblos; am Licht färben sie sich in der sauren Mutterlauge liegend schwach gelblich; im trockenen Zustand färben sich die Bleioxyd- und die Barytverbindung am Licht citrongelb und dann bräunlichgrün, die Strontianverbindung sehr bald fleischfarben und dann schmutzig-braun. Mit den salpeters. Salzen von Kalk, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd gelang die Vereinigung zu Doppelsalzen mit salpeters. Quecksilberoxydul nicht.

Schwefels. oxydul.

Den durch Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul und Schwefelsäure entstehenden, aus kleinen schief-rhombischen Prismen bestehenden Niederschlag fand Städeler entsprechend der Formel Hg<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> zusammengesetzt. Dieses Salz schmilzt beim Erhitzen zu einer tief-rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weisseis krystallinischen Masse erstarrt, und sublimirt, stärker erhitzt, unter theilweiser Zersetzung zu metallischem Quecksilber und wefels. Quecksilberoxyd; am Licht wird es bald grau, es scheint sich hierbei gleichfalls Oxydsalz zu bilden. Nach Eissfeldt (1) wird auf gewöhnliche Art zh Lösen von Quecksilber in Schwefelsäure und Vern des Ueberschusses der letzteren - dargestelltes ein--schwefels. Quecksilberoxyd nach dem Uebergießen mit r es gerade bedeckenden Menge Wasser anfangs gelb, a einer Stunde aber zu farblosen Krystallen (mitunter ze Linien großen quadratischen Säulen) von HgO, + HO, die durch mehr Wasser zersetzbar sind und n Wassergehalt bei 100° verlieren. — Krystallisirtes es schwefels. Quecksilberoxyd liefs sich nicht darstelweder aus der Flüssigkeit, die nach der Zersetzung einfach-schwefels. Salzes durch Kochen mit Wasser Turpethum minerale abfiltrirt wurde, noch aus der Lög des einfach-schwefels. Salzes in überschüssiger Schweiure; beide zur Krystallisation gebrachte Flüssigkeiten en silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen von O, SO<sub>3</sub>, die nur 2,1 bis 2,8 pC. wohl hygroscopisches sser enthielten.

F. Köhler (2) hat die Verbindungen der selenigen Belenigen der Selensäure mit Quecksilberoxydul und Quecksil-Quecksi exyd untersucht. — Das schon von Berzelius beriebene einfach - selenigs. Quecksilberoxydul Hg.O., SeO. elt er durch Fällung von selenigs. Natron mittelst salers. Quecksilberoxyduls; es ist ein weißes, am Licht uninderliches Pulver, verliert im leeren Raume oder bei • Nichts an Gewicht, wird stärker erhitzt unter Abgabe sehr wenig Wasser strohgelb, lässt Quecksilber und mige Säure entweichen und schmilzt zuletzt zu dunkelnner Flüssigkeit, die sich unter Sieden vollständig zu

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXVI, 16; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. **EXVIII**, 273; Pharm. Centr. 1853, 812. - (2) Pogg Ann. LXXXIX, ; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 274; J. pr. Chem. LIX, ; Plarm. Centr. 1858, 475; Chem. Gaz. 1858, 405.

Selenigs.
v. selens.
Quecksilbersalze.

braunen, nach dem Erstarren bernstein- bis schwefelgelbera durchsichtigen amorphen Tropfen verflüchtigen lässt (übezdas natürliche Vorkommen dieses Salzes vgl. Onofrit in Bericht über Mineralogie). Bei dem Erhitzen des vorher gehenden Salzes über seinen Schmelzpunkt (1800) wird & zu 3 Hg<sub>2</sub>O, 4 SeO<sub>2</sub>; letzteres ist eine dunkel ziegelroth undurchsichtige, im Bruch krystallinisch-strahlige Mass von 7,350 spec. Gew. bei 13°,5; es verhält sich im Allg meinen wie das neutrale Salz, wird aber selbst durch k chende Salpetersäure, welche letzteres vollkommen lösse nur wenig verändert. - Lösungen von selens. Natron u salpeters. Quecksilberoxydul geben einen weißen Niederschlag, wahrscheinlich wasserhaltiges einfach-selens. Que silberoxydul, der aber beim Auswaschen sich allmälig gelb färbt und in geringer Menge löst; bei 100° getrocknet ist das Salz schwach gelblich, am Licht wird es bald grau. durch Salpetersäure selbst beim Kochen unter weißer Färbung nur wenig angegriffen, durch Salzsäure erst in der Hitze durch ausgeschiedenes Selen geröthet; es ergab das Verhältnis 6 Hg<sub>2</sub>O, 5 SeO<sub>3</sub>, ist aber wohl ein Gemenge von 4 (Hg<sub>2</sub>O, SeO<sub>3</sub>) und 1 (2 Hg<sub>2</sub>O, SeO<sub>3</sub>). - Die von Berzelius durch Eintragen von Quecksilberoxyd in wässerige selenige Säure dargestellten Salze von selenigs. Quecksilberoxyd (sich ausscheidendes weißes neutrales und leicht lösliches krystallisirbares saures) konnte Köhler nicht erhalten; wässerige selenige Säure wirkte auf Quecksilberoxyd, das auf trocknem Wege bereitet war, gar nicht, auf solches, das auf nassem Wege bereitet war, erst beim Erhitzen ein und färbte letzteres blassgelb, ohne damit ein lösliches Salz zu bilden. Das blafsgelbe amorphe Salz verändert sich nicht am Licht, löst sich schwer selbst in erhitzter Salpetersätzen leicht in Salzsäure; es ergab das Zusammensetzungsverhältniss 7 HgO, 4 SeO2 und ist wohl als eine Verbindung od ein Gemenge von 3 (2 HgO, SeO<sub>2</sub>) und 1 (HgO, SeO<sub>3</sub>) betrachten. - Selens. Natron und Quecksilberchlorid zes. setzen sich nicht. Selens. Quecksilberoxyd entsteht bei de

Inwirkung heißer Selensäure auf Quecksilberoxyd, das sei nassem Wege bereitet wurde (nicht auf solches, das queek trocknem Wege dargestellt). Es bleibt ein basisches Iz ungelöst, welches im feuchten Zustand lebhaft roth, ≥ 100° getrocknet etwas bräunlich ist, die Zusammen-≥ zung 2 (3 HgO, SeO<sub>3</sub>) + HO hat, in heißer Salpeter-Lure und leicht in Salzsäure löslich ist. Die von diesem abgegossene saure Flüssigkeit giebt beim Eindampfen sehr gelinder Wärme warzenförmige Massen, die nach em Trocknen auf porösem Porcellan und im leeren Raum chmutzig-graugelbliche leichte, beim Erhitzen schmelzende Corner von der Zusammensetzung HgO, SeO<sub>3</sub> + HO sind nd durch Wasser schnell zu unlöslichem rothem basichem Salz und wenigem sich lösendem saurem Salz zer-¥zt werden.

R. Brandes (1) fand für den weißen pulverförmigen Phosphore. iederschlag, welchen neutral reagirendes phosphors. Kali einer mit Quecksilberoxyd gesättigten salpeters. Lösung letztern hervorbringt, die Zusammensetzung 3 HgO, POs.

Nach Versuchen von Hirzel (2) erhält man bei dem Queckeilberchlorid-Veriwilligen Verdunsten der Lösung von mehreren Aeq. bindungen. lorammonium auf 1 Aeq. Quecksilberchlorid niemals eine rbindung, welche auf 1 Aeq. Quecksilberchlorid mehr 1 Aeq. Chlorammonium enthält, sondern erst krystallidas überschüssige Chlorammonium mit etwas Alembrothgemengt, und dann das letztere aus. Bei der Einwir-; einer kalten wässerigen Lösung des Alembrothsalzes lberschüssiges wässeriges Ammoniak scheidet sich ein er Niederschlag aus, welchen Hirzel als einen neuen m Präcipitat  $Hg_3N + HgCl + 2[NH_4, Cl]$  (oder , H<sub>2</sub>N + HgCl] + NH<sub>4</sub>, Cl, welche letztere Formel el verwirft) betrachtet. Dieser weisse Präcipitat zeigt rhitzen gelbe Färbung, Entwickelung von Ammoniak

web. Pharm. [2] LXXIII, 174; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 1) Zeitschr. Pharm. 1853, 3.

und Sublimation von Quecksilberchlorür, und schmilzt dazu einer rothgelben Flüssigkeit, die bei dem Erkalten einer krystallinischen Masse von Chlorquecksilber-Ammniak erstarrt; siedendes Wasser entzieht ihm Chlorammnium, unter Hinterlassung eines gelben Körpers, welch Hirzel als Hg<sub>3</sub>N, 2 HO + HgCl betrachtet.

Quecksilberchlorid-Doppelsalse.

Rammelsberg (1) hat die Krystallform des Que silberchlorid - Chlorkaliums untersucht. Bei dem Verdunst einer Auflösung gleicher Atomgewichte der beiden Bestan theile scheidet sich stets eine aus feinen seideglänzend Nadeln bestehende Masse, wahrscheinlich KCl, 4 Hg + 4 HO, aus, nach Zusatz von noch einem Atomgewic Chlorkalium hingegen schöne Krystalle der Verbindu KCl, HgCl + HO. Letztere sind rhombisch und zeig vorherrschend ein Prisma on P mit OP; die Combinatior kanten zwischen ∞ P und 0 P sind durch Flächen von abgestumpft, von welchen letztern Flächen indess 4 in Ein Zone liegende stets viel stärker ausgebildet sind, als 4 anderen. Das Verhältniss der Nebenaxen zur Haupta ist =  $0.7142 : 1 : 0.7750; \infty P : \infty P = 108^{\circ}56', P :$ in den Endkanten 124°36' und 98°46', in den Seitenkant 106° 16'. — Mit diesem Doppelsalz isomorph ist das Quec silberchlorid - Chlorammonium (Alembrothsalz), für dessen B reitung gleichfalls das oben Bemerkte gilt; für es fa Rammelsberg  $\infty P : \infty P = 108^{\circ}45'$ ,  $\infty P : P = 143^{\circ}$ 

Palladium. Palladamine.

Hugo Müller (2) hat Untersuchungen über die Piladamine angestellt, von dem Ammonium durch Substittion von Palladium an die Stelle von Wasserstoff sich aleitende Verbindungen.

Man kennt zwei isomere, bisher beide als Palladius chlorür-Ammoniak PdCl + NH<sub>3</sub> betrachtete Verbindunge

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 33. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 24 J. pr. Chem. LIX, 29; Pharm. Centr. 1853, 241. 261; Chem. Gaz. 18t 241. 263; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIII, 291; Ann. ch. phys. [3] X 321 (vgl. an letzterem Ort die Bemerkungen von A. Wurtz Ther Miller's Nomenclatur und einige der von diesem aufgestellten Formeln).

Die eine, von schön fleischrother Farbe, scheidet sich bei Palladamine. dem Mischen einer mässig concentrirten Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak aus; sie geht im feuchten Zustand auf 100°, im trocknen Zustand auf 200° erhitzt in die gelbe Verbindung über. ebenso bei dem Zusatz von Säuren zu ihrer Lösung in wässerigem Ammoniak. Die gelbe Verbindung löst sich in wässerigem Aetzkali reichlich zu gelber Flüssigkeit, ohne dass sich dabei, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, Ammoniak entwickelt; auch die rothe Verbindung verhält sich so, geht aber, bevor sie sich löst, in die gelbe über. Müller betrachtet desshalb die gelbe Verbindung als NPdH<sub>s</sub>, Cl, als die Chlorverbindung von Ammonium, in welchem 1 H durch 1 Pd vertreten ist; die rothe Verbindung betrachtet er noch als Palladiumchlorür-Ammoniak PdCl + NH<sub>3</sub>. Es gelang ihm, aus der gelben Verbindung die entsprechende Base, das Palladamin, abzuscheiden, und eine Reihe von Verbindungen desselben zu erhalten.

Die Palladaminverbindungen bilden sich, wenn man die Lösung von Palladiumchlorür, Palladiumbromür, Palladiumfluorur, schwefels. oder salpeters. Palladiumoxydul mittelst Ammoniak fällt, den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak löst, und die Lösung mit der entsprechenden Säure Aus dem Chlor- und dem Bromsalz fällen die Wasserstoffsäuren die Palladaminsalze als gelbe krystallinische Niederschläge; bei Anwendung der anderen genann-Palladiumsalze bleibt das entstehende Palladaminsalz mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung und ist daraus nicht rein abzuscheiden. — Das Palladamin kann man durch Einwirkung von Silberoxyd auf die mit Wasser angerührte gelbe Chlorverbindung, oder durch Zerlegung der Lösung des schwefels. Salzes mittelst Barythydrat im freien Zustand erhalten. Es entsteht eine geruchlose, schwach Relb gefärbte, stark alkalisch reagirende Lösung, welche nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure die Base als Palladamine krystallinische Masse hinterläßt; beim Eindampfen in Wärme bleibt ein brauner amorpher Rückstand, bei Zut der Luft während des Eintrocknens zieht die Base Kohl säure an. Das trockene Palladamin, nach Müller's V muthung NPdH<sub>3</sub>, O, verändert sich bei 100° nicht, stär erhitzt zeigt es rasches Verglimmen. Seine wässerige l sung fällt Kupferoxyd und Silberoxyd aus ihren Sals ohne sie im Ueberschuss angewendet wieder aufzulösen; treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammor aus; beim Kochen der wässerigen, mit Weingeist vermis ten Lösung scheidet sich Palladium aus; bei lange fort setztem Kochen der reinen wässerigen Lösung zeigt ein schwacher Ammoniakgeruch und Ausscheidung ei braunen flockigen Substanz. - Kohlens. Palladamin entst als krystallinische Masse bei dem Aussetzen einer Pall aminlösung an die Luft; es lässt sich auch durch Zerle der gelben Chlorverbindung mittelst kohlens. Silberox oder des schwefels. Palladamins mittelst kohlens. Ba und Verdunsten der entstehenden goldgelben wässeri Lösung darstellen. Es krystallisirt in kleinen gelben taëdern und löst sich ziemlich leicht in Wasser zu ei stark alkalischen Flüssigkeit, die aus den Lösungen vie Metalle die Basen als kohlens. Salze fällt. - Durch Si gen von Palladaminlösung mit schwefliger Säure und V dunsten bei gelinder Wärme erhält man schwefligs. Pal amin. Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf die ge Chlorverbindung bildet sich dieses Salz gleichfalls, und sch det sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in dun orangegelben Octaëdern neben grüngelben prismatischen B tern von Ammonium-Palladium-Chlorur aus (2 NPdH  $+ SO_2 + HO = NPdH_3O$ ,  $SO_2 + PdCl$ ,  $NH_4Cl$ ; ans Lösung dieser beiden Salze scheidet sich, wenn Alkohol zur Entstehung eines gelben Niederschlags zugesetzt w nach einiger Zeit der größte Theil des Palladaminsa aus). Es ist leicht löslich in Wasser, verbindet sich Ammoniak leicht zu einem farblosen krystallinischen Se

(vgl. S. 387), ist im trocknen und reinen Zustande sehr be-Palladamine. stärndig, wird aber bei Gegenwart organischer Substanzen leicht reducirt, lässt sich etwas über 100° ohne Zersetzung erhitzen, zerlegt sich aber bei höherer Temperatur mit ziemlicher Heftigkeit; sein Palladiumgehalt entsprach der Formel NPdH<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>. - Schwefels. Palladamin erhält man durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile oder durch Einwirkung einer Lösung von schwefels. Silberoxyd auf die gelbe Chlorverbindung. Es krystallisirt in kleinen orangegelben Octaëdern NPdH<sub>3</sub>O, SO<sub>3</sub>, löst sich leicht in Wasser (Chlormetalle fällen aus der Lösung gelbes Chlor-Palladamin), verändert sich noch bei 150° nicht, zersetzt sich aber gegen 300° plötzlich. - Salpeters. Palladamin liess sich aus der durch Einwirkung von salpeters. Silberoxyd auf die gelbe Chlorverbindung erhaltenen gelben Lösung nicht im festen Zustand darstellen und scheint sehr unbeständig zu sein. - Jod-Palladamin ist die schon von Fehling (1) als Palladiumjodür-Ammoniak untersuchte rothe Verbindung. - Brom-Palladamin entsteht in ganz entsprechender Weise wie das Chlor-Palladamin. Bei Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Palladiumbromür entsteht ein rother krystallinischer Niederschlag, welcher unter denselben Umständen wie die rothe Chlorverbindung (vgl. S. 383) in ein gelbes Salz übergeht; namentlich aus der Lösung des rothen Niederschlags in erwärmtem Ammoniak fällt Bromwasserstoffsäure gelbes krystallinisches Brom-Palladamin NPdH<sub>3</sub>, Br. - Die Entstehung des gelben Chlor-Palladamins wurde S. 383 besprochen. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich; es zersetzt sich bei lange fortgesetztem Rochen mit Wasser unter Abscheidung eines braunen amor-Phen Körpers, der sich wie ammoniakhaltiges Palladium-OXYdul verhält, und unter Bildung von Ammonium - Palladium-Chlorür. Bei Zuleiten von Chlor zu dem mit Wasser erührten Chlor-Palladamin tritt bald schwache Gasent-

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 110; Berzelius' Jahresber. XXII, 158.

Palladamine. wickelung und Lösung unter tief-rothbrauner Färbung e die rothbraune Lösung scheidet auf Zusatz von Ammon rothes Palladiumchlorür - Ammoniak aus, entwickelt be Kochen mit Kali Ammoniak und giebt nach dem Conc triren Krystalle von Ammonium - Palladium - Chlorür; w das Einleiten von Chlorgas weiter fortgesetzt, so zeigt s starke Gasentwickelung und der Geruch nach Chlorstie stoff, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich z Krystalle von Ammonium-Palladium-Chlorid aus. Sau wirken auf das Chlor-Palladamin im Allgemeinen entsp chend, wie für die schweflige Säure (S. 384) angegel wurde. - Bei dem Eintragen von Chlor-Palladamin in e Lösung von Fluorsilber bildet sich sogleich Chlorsilber t eine gelbe Lösung, aus welcher sich indess das leicht 1 setzbare Fluor-Palladamin nicht im festen Zustand darstel liefs (vgl. S. 388). - Bei einem Versuch, das Pallader mit Cyansaure zu verbinden, wo Chlor-Palladamin mit cya Silberoxyd und Wasser zusammengebracht wurde, bild sich eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim C centriren noch unter 40° heftig Kohlensäure entwicke und später Krystalle von kohlens. Palladdiamin gab. nach das cyans. Palladamin sich mit Wasser leicht zerse  $(NPdH_{5}O, C_{2}NO + 3 HO = N_{2}PdH_{6}O + 2 CO_{2}).$ 

In den durch die Einwirkung von überschüssigem A moniak auf Palladium- oder Palladaminsalze entstehene Verbindungen nimmt Müller einen als Palladdiamin zeichneten Bestandtheil N<sub>2</sub>PdH<sub>6</sub> = NPd(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub> an, A monium, worin 1 H durch 1 Pd und 1 H durch 1 N vertreten wäre. — Bei Versuchen zur Isolirung der Pall diaminbase durch Einwirkung von frisch-gefälltem Silt oxyd auf eine Lösung von Chlor-Palladdiamin wurde estark alkalische, nach dem Kochen nicht mehr nach A moniak riechende Flüssigkeit erhalten, die nach dem C centriren zu einem Aggregat alkalisch reagirender lan farbloser, doch noch Silberoxyd enthaltender Prismen starrte. Reiner wurde die Base erhalten durch Zersetze des schwefels. Palladdiamins mittelst Barythydrat, wo e

stark alkalisch reagirende blassgelbe Flüssigkeit entstand, Palladamine. beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse hinterliefs. Die trockene Base wird über 100° gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation. Ihre Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch, fällt aus den Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Thonerdesalzen, aber nicht aus den Silbersalzen, die Base, treibt aus Chlorammonium beim Kochen Ammoniak aus und absorbirt die Kohlensäure der Luft; beim Kochen entwickelt sie unter gelber Färbung etwas Ammoniak, bei Gegenwart organischer Materie wird sie leicht zersetzt. Bei genauer Sättigung mit Säuren in der Kälte bildet diese Base ohne Zersetzung Salze, aber ein Ueberschuss von Säure, besonders von Wasserstoffsäuren. lässt sie, namentlich in der Wärme, in Ammoniak und in Palladamin zerfallen. – Das kohlens. Palladdiamin, durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft durch die Base, oder durch Zersetzen der Chlorverbindung mittelst kohlens. Silberoxyds oder des schwefels. Palladdiamins mittelst kohlens. Baryts erhalten, krystallisirt in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen, die etwas über 100° zu einem gelben Salz werden, und deren farblose, stark alkalische Lösung Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalksalze fällt. - Schoefligs. Palladdiamin, durch directe Verbindung der Bestandtheile oder durch Einwirkung von Ammoniak auf schwesligs. Palladamin (vgl. S. 384) dargestellt, bildet kleine Prismatische, in Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle NPd(NH4)H2O, SO2, die bei 1250 unverandert bleiben und sich erst gegen 2000 gelb färben. — Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer Lösung von schwefels. Palladoxydul löst sich der zuerst entstehende braune Niederschlag wieder und neben etwas schwefels. Ammoniak (das durch Erwärmen mit etwas Barythydrat beseitigt werden kann) bildet sich schwefels. Palladdiamin, welches in farblosen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Prismen krystallisirt. – Chlor-Palladdiamin, wel-

ralladamine ches schon Fehling untersucht hatte, erhält man leich aus der ammoniakalischen Auflösung des gelben Chlor Palladamins in farblosen schief-rhombischen Prismen, welch bei 120° unter Verlust von 1 Aeg. Ammoniak und 1 Aeg Wasser zu gelbem Chlor-Palladamin werden; letzteres Sal scheidet sich auch aus der Auflösung des Chlor - Pallac diamins bei Einwirkung jeder Säure, selbst der Kohlensäur ab. - Brom - Palladdiamin erhält man aus der Lösung de Palladiumbromürs oder des Palladiumbromür-Ammonial oder des Brom-Palladamins in Ammoniak in großen, fa farblosen, kurzen schief-rhombischen Prismen, die an re ner Luft ziemlich beständig sind, unter dem Einfluss vo Säuredämpfen aber sich durch Bildung von Palladaminsa gelb färben. - Eine Lösung von Palladiumjodür oder vo Jod - Palladamin in heißem concentrirtem Ammoniak, i einer Atmosphäre von Ammoniakgas oder unter öftere Ersatz des Ammoniaks verdunstet, giebt farblose Krystall von Jod-Palladdiamin, die an der Luft schnell unter gell licher Färbung Ammoniak verlieren. - Fluor-Palladdiam krystallisirt zuletzt nach dem Eindampfen der durch Ein wirkung von Fluorsilber-Lösung auf Chlor-Palladamin e haltenen Flüssigkeit, aus welcher sich während des Coi centrirens ein brauner Niederschlag abscheidet und etwi Ammoniak frei wird (vgl. S. 386); wird zu jener Flüssig keit noch vor der Zersetzung Ammoniak gesetzt, so erhä man beim Eindampfen die ganze Menge des Palladamit salzes als Fluor-Palladdiamin. Dieses bildet farblose, lui beständige, in Wasser leicht lösliche, auch im möglich trockenen Zustande das Glas angreifende Krystalle von d Form der Bromverbindung. In der Lösung dieses Salz bringt überschüssige Fluorwasserstoffsäure keine Fällur hervor; Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff fällen daraus der Kälte langsam, in der Wärme rasch die entsprechende Palladaminsalze. - Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus de Lösung eines Palladdiaminsalzes nach kurzer Zeit Fluo kiesel-Palladdiamin in farblosen ziemlich großen, perlglä zenden Krystallschuppen, die gegen 160° hin gelb werde

Exaltem Wasser wenig, in heißsem leicht löslich sind; über-Palladamine. sch tissige Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Lösung nicht.

Bei Zusatz von ammoniakfreiem Aethylamin zu einer Lösung von Palladiumchlorür entsteht ein röthlich-gelber krystallinischer Niederschlag, welchen Müller für PdCl C4H7N hält; die farblose Lösung desselben in überschüssigem Aethylamin giebt bei Zusatz von Salzsäure einen blassgelben, später krystallinisch und dunkelgelb werdenden Niederschlag, nach Müller's Vermuthung Chlor - Palladathylamin NPd(C4H5)H2, Cl. Das aus der farblosen Lösung dieses gelben Salzes in Aethylamin in farblosen Prismen auskrystallisirende Salz hält er für NPd(C4H5)(C4H7N)H, Cl. Wird Chlor-Palladamin mit wässerigem Aethylamin übergossen, entfärbt es sich bald und löst sich bei schwacher Erwärmung zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle, nach Müller's Vermuthung Chlor - Palladcithyldiamin NPd(C4H7N)H2, Cl, giebt; aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure Chlor-Palladamin. - In Wasser fein vertheiltes Anilin fällt aus einer Lösung von Pallacliumchlorur einen blassgelben krystallinischen, in übersch ussigem Anilin unlöslichen Niederschlag, nach Müller's Vermuthung Chlor - Palladanilamin NPd(C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>)H<sub>2</sub>, Cl; die entsprechende Jodverbindung entsteht als ein krystallinisches gelbes Pulver, wenn man fein vertheiltes Palladium-Jodis mit in Wasser vertheiltem Anilin vermischt.

Genth (1) fand unter Platinerz - Körnern aus Califor-Neues Metall in Platiners. nien weise hämmerbare Metallkörner, die vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar waren und sich mit einem sch warzen Oxyd überzogen, sich in Borax lösten und damit eine farblose, nach dem Erkalten opalisirende Perle Saben; sie lösten sich in heißer Salzsäure, auch in Salpetersätzre; letztere Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff braun gefällt. Genth sieht darin ein neues Metall.

<sup>(1)</sup> Aus Proceedings of the Philadelphia Acad. Nat. Sc., Dec. 1852, in Sill. Am. J. [2] XV, 246; Chem. Gaz. 1853, 145; J. pr. Chem. LIX, 156; Pharm. Centr. 1858, 866.

## Organische Chemie.

Constitution

Williamson (1) hat die Geschichte der Entdecku der wasserfreien einbasischen organischen Säuren entwicke der organi-lehen Säuren. und dargelegt, in wie fern diese Entdeckung der Ansic eine Stütze verleiht, die einbasischen Säuren leiten si von dem Typus HO2 ab, durch Substitution von 1 H durce ein sauerstoffhaltiges Radical bei den sog. Säurehydrater durch Substitution von 2 H durch solche Radicale bei des wasserfreien Säuren.

> Zum Verständniss des Folgenden ist es erleichternd, die von Gerhardt und Williamson befolgte Schreibweis der Formeln zu berücksichtigen, wonach die Atomgewich von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, den Metallen nur halb groß im Verhältnis zu denen des Kohlenstoffs, Sauerste und Schwefels gesetzt werden, als bisher gebräuchli Wir werden, wie jetzt vielfach geschieht, diese halb so g ssen Atomgewichte durch die kleinen Buchstaben h, n, na, k u. s. w. bezeichnen, und unter H, N, Cl, Na, K bisher angenommenen, mit den Aequivalentgewichten gle bedeutenden Atomgewichte verstehen. Das sog. Essigsi hydrat wäre nach der Ansicht, an die wir eben erinne der Formel C4H3O3 O2 oder C2h3O O entsprechend

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 381; Chem. Gaz. 1858, 136.

stituirt, die wasserfreie Essigsäure entsprechend der Formel Constitution  $C_4H_3O_2 C_4H_3O_2 O_3$  oder  $C_3h_3O C_3h_3O$ . Für die Atomengruppe  $C_4H_3O_3$ oder C2h3O, welche Gerhardt (1) als Acetyl bezeichnete, zieht Williamson, um Verwechselung mit der früher für die Atomengruppe C4H3 gleichfalls gebrauchten Benennung Acetyl zu vermeiden, den Namen Othyl vor.

Wrightson (2) hat diese Ansicht über die Constitution der Säuren bestritten, wie auch die damit nahe verwandte, von Williams on aufgestellte, dass Alkohole Wasser H O, oder h O seien, worin 1 H oder h durch ein sog. Alkoholradical vertreten sei, und Aether solches Wasser. worin 2 H oder 2 h in dieser Art vertreten seien. Er wirft der eben erwähnten Ansicht über die Constitution der Essigs äure vor, dass sie die Zersetzung des essigs. Kalis durch den electrischen Strom, die Umwandlung des Cyanmethyls zu Essigsäure und die des essigs. Ammoniaks zu Cyanmethyl nicht naturgemäß zu erklären vermöge, welche Zersetzungen und Umwandlungen sich hingegen nach Kolbe's Ansicht (3), die Essigsäure sei eine Methyl als Paarling enthaltende Säure  $C_4H_4O_4 = HO$ ,  $(C_2H_3)^{-}C_2$ ,  $O_3$  sehr einfach erklären. Wrightson hält auch Williamson's und Gerhardt's Theorie über die Constitution der Alkohole und Aether für irrig. Er glaubt letztere Theorie darhin einer experimentalen Kritik unterwerfen zu können, dafs die Ansicht, das Wasser habe in Wirklichkeit die Constitution h O und der Methyläther die Constitution Ch3 O, Ch (für die Anhänger der Kolbe'schen Theorie der Sauren) die involvire, in der Essigsäure seien 2 Atome Methyl Ch, da anzunehmen, wo Kolbe Eins, C2H3, anminmt. Wäre nun das Essigsäurehydrat h<sub>2</sub>O, (Ch<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, wäre möglicherweise 1 Atom Ch<sub>3</sub> durch Aethyl (dann

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 444. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 88; Ann. Ch. Pharm. XC, 86. — (8) Jahresber. f. 1850, 848.

Constitution  $C_2h_5$ ) oder Amyl  $(C_5h_{11})$  zu substituiren, und z. B. di Existenz einer Säure  $C_5H_5O_4=h_2O$ ,  $\binom{C}{C_9h_5}^{-1}C_2$ ,  $O_3$  as zunehmen. Die Bildung einer solchen Säure könne ma z. B. bei dem Kochen äquivalenter Mengen Cyanmeth und Cyanäthyl mit Kalilösung erwarten. Wrightso kochte äquivalente Mengen Cyanäthyl und Cyanamyl m weingeistiger Kalilösung, so dass das Verdampfende stet condensirt zurückfloss; hierbei aber bildeten sich nur Pro pionsäure (aus dem Cyanäthyl) und Capronsäure (aus de Cyanamyl), nicht aber eine gemischte Säure C<sub>0</sub>H<sub>0</sub>O<sub>4</sub> = h<sub>2</sub>(  $\begin{pmatrix} C_2h_5\\ C_5h_{11} \end{pmatrix}$   $C_2$ ,  $C_3$ . Hieraus schliefst er, die in den Radic len der fetten Säuren als Paarlinge auftretenden Alke holradicale seien darin in Einer Atomengruppe, nicht zweien enthalten, und hiernach finde die Ansicht, in 1 Ato Wasser seien 2 Wasserstoffatome enthalten, keine Unte stützung.

> Williamson (1) hat erläutert, dass die von Wrigh son als möglicherweise existirend betrachteten Säure C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> u. a. nach der von ihm und Gerhare vertheidigten Ansicht nicht als existirend anzunehmen seie da die Formeln derselben nach der von ihnen für die ric tige gehaltenen Schreibweise C24 h5 O2, C41 h6 O2 u. s. werden würden, und dass also die Nichtexistenz dies Säuren nicht gegen ihre Säuretheorie spricht. son (2) hat dagegen erklärt, daß seine Betrachtungswei nur Williamson's Aethertheorie zum Gegenstand g habt habe.

Ueber die Constitution der mehrbasischen Säuren.

In einem Zusatz zu ihren Untersuchungen über die wa serfreien Säuren (3) besprechen Gerhardt und Chiozza( namentlich die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PC

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 204. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 418. (3) Jahresber. f. 1852, 441 ff. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1050; Ins. 1853, 253; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 290; J. pr. Chem. LIX, 44 Pharm. Centr. 1853, 488.

auf die mehrbasischen Säuren. Sie erinnern, dass nach Ueber die Gerhardt's Ansicht (1) die einbasischen Säuren sich auf der mehrbasischen den Typus Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zurückführen lassen, wo bei Vertretung von 1 H durch 1 At. eines sauerstoffhaltigen Radicals ein s. g. Säurehydrat, bei Vertretung von 2 H durch 2 At. eines solchen Radicals eine wasserfreie einbasische Säure entsteht; dass hingegen die s. g. Hydrate zweibasischer Säuren sich von dem Typus Wasser  ${H_2O_2 \brace H_2O_2}$ Vertretung von H2 durch ein einziges untheilbares Atom eines sauerstoffhaltigen Radicals ableiten, und ein solches Säurehydrat durch Austreten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu wasserfreier Säure wird; z. B.

8,O, .O, C,H,O, O, 8,0,.0, H, . O, Н, . О, Wasserfreie Bernsteinsäurehydrat Bernsteinsäure. Schwefelsäurehydrat Schwefelsäure

Eine Bestätigung dieser Ansichten finden sie in folgenden Thatsachen. Bei der Einwirkung der einer einbasischen Säure entsprechenden Chlorverbindung (des Chlorbenzoyls z. B.) auf ein Alkalisalz einer zweibasischen Säure (bernsteins. Natron) erhält man keine wasserfreie Doppelsäure (wie solche bei Einwirkung auf ein Alkalisalz einer einbasischen Säure entstehen), sondern eine Mischung von zwei einfachen wasserfreien Säuren (wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Bernsteinsäure). Da die Salze der zweibasischen Säuren alle die Elemente der entsprechenden wasserfreien Säure und aufserdem die Elemente eines Oxyds enthalten, finden zwei gesonderte Phasen bei der Reaction statt: erst Spaltung des Salzes zu wasserfreier Säure und zu Oxyd, und dann Einwirkung des so abgeschiedenen Oxyds auf die Chlorverbindung, wobei die andere wasserfreie Säure entsteht.

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Hydrate zweibasischer Säuren finden gleichfalls zwei Phasen statt, während die Einwirkung auf die Hydrate einbasischer

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 441.

der mehr-

veber die Säuren sich in Einer Phase vollendet. Bei Behandlu von 1 At. Bernsteinsäurehydrat mit 1 At. Phosphorsupe chlorid bildet sich wasserfreie Bernsteinsäure, Chlorwasse stoff und Phosphoroxychlorid (1); die wasserfreie Ber steinsäure giebt bei Behandlung mit einem zweiten Ato Phosphorsuperchlorid Chlorsuccinyl C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Cl<sub>2</sub> und Pho phoroxychlorid:

Das Chlorsuccinyl bildet eine das Licht stark brechend an feuchter Luft rauchende, durchdringend riechende Flü sigkeit von 1,39 spec. Gew., welche bei 190° siedet, ab sich bei längerem Sieden theilweise unter Hinterlassur eines kohligen Rückstands zersetzt, so dass die Dampfdich nicht bestimmt werden konnte. Das Chlorsuccinyl wird a feuchter Luft zu krystallisirter Bernsteinsäure; mit Anil bildet es unter heftiger Einwirkung Succinanilid; bei Ei wirkung auf wasserfreien Weingeist tritt Temperaturerh hung, Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung ve Bernsteinsäureäther ein.

Eine ähnliche Verbindung, das Chlorpyrocitryl C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>C Cl2, wurde aus wasserfreier Pyrocitronsäure (Citraconsäuz erhalten; auch es ist ein rauchendes, das Licht stark bz chendes, dem Chlorsuccinyl ähnlich riechendes Oel vc spec. Gew. 1,4 bei 15°, welches bei 175° kocht, sich ab noch leichter als das Chlorsuccinyl zersetzt. Durch Alkok wird es sogleich zu Pyrocitronsäureäther, durch Anilin glimmerartigen Blättchen von Itaconanilid.

Bei ähnlichen Versuchen über die Einwirkung 🕶 Phosphorsuperchlorid auf Camphersäure, Weinsäure, Fe säure u. a. konnte die erste Phase der Zersetzung leic bewerkstelligt werden, aber die diesen zweibasischen Säur entsprechenden Chlorverbindungen ließen sich nicht isolire da ihr Siedepunkt weit über ihrer Zersetzungstemperas liegt.

(1) Gerhardt und Chiozza bezeichnen dieses als Chlorphosphes

Auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Under die auf unorganische Säuren (wasserfreie Hydrate, oder an der mehr-Basen gebundene) tritt ein Austausch zwischen dem Sauerstoff der Säure oder Base und einem Theil des Chlors ein, unter steter Bildung von Phosphoroxychlorid. Destillation von Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsuperchlorid erhält man eine stark rauchende Flüssigkeit, welche Phosphoroxychlorid und wasserfreie Schwefelsäure enthält. Bei dem Ueberleiten von Phosphorsuperchlorid über schwefels. Quecksilberoxyd bildet sich Quecksilberchlorid und eine flüchtige Flüssigkeit, wahrscheinlich eine Mischung von Phosphoroxychlorid und Regnault's acide chlorosulfurique S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1); zugleich sich entwickelndes Chlor und schweflige Säure leiten Gerhardt und Chiozza von einer secundären Zersetzung der letztern Verbindung ab. - Bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Wolframsäure geht Phosphoroxychlorid über, mit etwas Chlorwolfram und Wolframoxychlorid W.O.Cl. (2) verunreinigt; der größte Theil des Wolframs bleibt im Rückstand, welcher mit Wasser Chlorwasserstoff und ein Gemenge von Wolframsäure und blauem Wolframoxyd giebt. — Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreie Phosphorsaure entsteht reines Phosphoroxychlorid. — Die von Persoz und Bloch (3) als Verbindungen wasserfreier Säuren mit Phosphorsuperchlorid betrachteten Körper sind Mch Gerhardt und Chiozza nur Phosphoroxychlorid oder Mischungen desselben mit andern Chlorverbindungen.

Chiozza (4), an Gerhardt's Ansicht über die Con- Veber die stitution der Aldehyde (5) sich anlehnend, hofft, dass sich der Aldehyde. die Aldehyde durch die Chlorverbindungen der entsprechen-Radicale darstellen lassen. Beim Zusatz von Chlor-

<sup>(1)</sup> Gerhardt und Chiozza nennen diese Verbindung Chlorsulfuryl. (2) Sie nennen diese Verbindung Chlorwolframyl. — (3) Jahresber. f. 1849, 244. — (4) Compt. rend. XXXVI, 631; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 221 3 Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 232. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 482.

Ueber die benzoyl zu wohlgetrocknetem Wasserstoffkupfer tritt heft der Aldehyde. Reaction ein, ein Theil des Wasserstoffkupfers wird Kupferchlorür, während ein anderer sofort durch die ste findende Erwärmung zersetzt wird; bei nachheriger Behau lung der Masse mit heißem Wasser, um das überschüss Chlorbenzoyl zu zerlegen, zeigt der Rückstand den rein und deutlichen Geruch nach Bittermandelöl. Chlorace C.H.O.Cl wirkt auf Wasserstoffkupfer noch heftiger und die Bedingungen ließen sich nicht auffinden, eine ger gende Menge Aldehyd zu erhalten, dessen Bildung un diesen Umständen Chiozza vermuthet. Die Bildung ( Bittermandelöls und des Aldehyds tritt nach ihm hierl ein gemäß den Gleichungen

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{3}O_{3}\,,\;Cl\,+\,Cu_{2}H\,=\,Cu_{2}Cl\,+\,C_{14}H_{3}O_{3}\,,\;H\,;\\ C_{4}\,H_{3}O_{3}\,,\;Cl\,+\,Cu_{2}H\,=\,Cu_{2}Cl\,+\,C_{4}\,H_{3}O_{3}\,,\;H. \end{array}$$

Constitution

Auch die Acetone, hinsichtlich deren Constitution der Acctone. gleichfalls Gerhardt's Ansichten (1) theilt, hofft Chiozza synthetisch darstellen zu können, durch die Einwirkung d Chlorverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale auf die Ve bindungen von Metallen mit Alkoholradicalen, z. B. d Chloracetyls auf Zinkmethyl:

$$C_4H_3O_3$$
,  $Cl + ZnC_3H_3 = ZnCl + C_2H_3$ ,  $C_4H_3O_3$ .

Städeler hat eine bis jetzt nur auszugsweise bekar gewordene (3) Untersuchung über die Constitution ( Acetone überhaupt und über Derivate des Acetons c Essigsäure ausgeführt. Er entscheidet sich für die A schauungsweise, die Acetone als Aldehyde zu betracht in welchen I Aeq. Wasserstoff durch I Aeq. eines Aethe radicals vertreten sei (4); das gewöhnliche Aceton C.H. z. B. als Aldehyd, in welchem 1 H durch 1 C2H2 vertret

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 233. (3) Aus den Nachrichten von d. Gesellsch, der Wissensch. zu Göttingen, 18 Nr. 9, 121 in Pharm. Centr. 1853, 433; Chem. Gaz. 1853, 341; Int 1853, 273. — (4) Ueber die Betrachtung der Acetone als Aldehydv bindungen vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544; über die Constitut der Acetone auch Jahresber. f. 1851, 512 u. f. 1852, 482.

397

Städeler hebt hervor, dass das gewöhnliche Aceton in Under die Constitution seinen Verbindungs- und Zersetzungsverhältnissen die größte der Acetone. Aehnlichkeit mit den Aldehyden und namentlich mit dem Bittermandelöl zeige, wie diese eine der Milchsäure und Mandelsäure homologe gepaarte Ameisensäure bilde, mit Ammoniak sich in eine dem Amarin zur Seite stehende organische Base verwandle, bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff schwefelhaltige basische Verbindungen gebe. Er theilt ferner mit, dass in dem Aceton sich sämmtliche Wasserstoffäquivalente durch Chlor ersetzen lassen, und dass diese chlorhaltigen Substitutionsproducte nicht nur direct aus dem Aceton entstehen, sondern auch aus vielen andern organischen Substanzen (Chinasäure, Gallussäure, Citronsäure, Salicylsäure, Catechusäure, Muskelfleisch, Stärke, Zucker u. a.), wenn sie mit Salzsäure und chlors. Kali oder mit Salzsäure und Braunstein der Destillation unterworfen Städeler betrachtet die Bildung von Aceton durch Oxydation von Casein, Albumin, Fibrin, Leim und Kleber als hiermit in Zusammenhang stehend; das Aceton tritt in den letzteren Fällen in Gesellschaft verschiedener Aldehyde und der diesen entsprechenden Säuren auf. Das Aceton hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Aldehyd der Propionsäure, mit welchem ersteres indess nur isomer, nicht identisch ist; Städeler überzeugte sich, dass bei nicht allzu stürmischer Einwirkung oxydirender Substanzen auf Aceton wirklich Propionsäure gebildet wird. - Als polymere Modification des Acetons betrachtet Städeler den Xylit (1), welchem wahrscheinlich die Formel C18H18O6 zukomme.

Die von Städeler specieller untersuchten Derivate des Acetons sind folgende:

Chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons erhält man durch Eintragen von chlors. Kali in eine Mischung von

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 498.

Usber die Aceton und mässig concentrirter Salzsäure, wobei sie sie der Acetone. bald in schweren ölartigen Tropfen abscheiden. Je gering ihr Gehalt an Chlor, um so unerträglicher riechen sie u um so heftigere Entzündung bewirken sie auf der Hau Die an Chlor ärmeren werden durch Kali unter Aussch dung harzähnlicher Substanzen gebräunt, die an Chlor re cheren auf Zusatz von Kali nicht verändert; ein ähnlich Verhalten findet gegen concentrirte Schwefelsäure sta Diese Substitutionsproducte sind in kaltem Wasser v. reichlicher löslich als in heißem, so daß eine kalt gesi tigte Lösung sich schon bei der Wärme der Hand trü und bei 50 bis 60° der größte Theil des Gelösten in schw ren farblosen Tropfen abgeschieden wird. Dass solche Ve bindungen auch aus andern Substanzen als Aceton entstehe wurde S. 397 bereits angegeben. Ohne Mitwirkung d Sonnenlichts gelingt es nicht, mehr als 5 Aeq. Wasserst im Aceton gegen Chlor auszuwechseln. - Das fünffac gechlorte Aceton C6HCl5O2 ist eine ziemlich leicht bewe liche, brennend gewürzhaft schmeckende, dem Chloral äh lich riechende farblose Flüssigkeit von 1,6 bis 1,7 spec. Ger die bei - 200 noch nicht erstarrt, sich langsam an d Luft verflüchtigt und bei etwa 190° siedet; sie bildet n 8 Aeq. Wasser eine in rhombischen Tafeln krystallisirene bei 16° schmelzende Verbindung; die wässerige Lösu reagirt deutlich sauer. - Als sechsfach-gechlortes Acet betrachtet Städeler die von Plantamour (1) bei Ei wirkung von Chlor auf Citronsäure im Sonnenlicht erh tene Verbindung; für die Zusammensetzung der letzter hatte Plantamour C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, für die des krystallinisch Hydrats C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>3</sub> + 3 HO angenommen; Städeler schlä als die Zusammensetzung eben so gut ausdrückend, Formeln  $C_6Cl_6O_2$  und  $C_6Cl_6O_2 + 2$  HO vor.

> Bei dem freiwilligen Verdunsten einer Auflösung v Ammoniak in Aceton bleibt ein farbloser syrupartiger, au

<sup>(1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXVI, 428.

starker Abkühlung nicht krystallisirender Rückstand, Unber die welcher in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, beim der Acetone. Kochen mit Kali nicht gebräunt wird, und Silbersalze in gleicher Weise wie Aldehyd-Ammoniak reducirt. - Bei dem Aufbewahren geht diese Verbindung durch freiwillige Zersetzung allmälig in eine organische Base, Acetonin, über, die sich schneller bildet, wenn mit Ammoniak gesättigtes Aceton in einem verschlossenen Glasrohr auf 100° erhitzt wird. Das Acetonin ist eine farblose, alkalisch reagirende, eigenthümlich und etwas urinös riechende, schmeckende Flüssigkeit, die sich leicht in Aether, Weingeist und Wasser löst. Die wässerige Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen vorübergehend milchig; Kali scheidet daraus das Acetonin in ölförmigen Tropfen wieder ab. Das Acetonin hat die Zusammensetzung C18H18N2 und steht mithin in demselben Verhältniss zum Aceton, wie das Amazum Bittermandelöl; Städeler betrachtet es hiernach wahrscheinlich, dass die Substanz, aus welcher das Acetomin sich bildet, mit letzterem isomer sei und zu ihm in dem Verhältnis stehe, wie das Hydrobenzamid zum Amarin. Das Platindoppelsalz des Acetonins, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, HCl + PtCl<sub>2</sub>, stallisirt in orangegelben glänzenden vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche, die unlöslich in Aether, löslich in Wasser und in siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist sind. Zweifach-oxals. Acetonin C18H18N2, HO, C<sub>2</sub> O<sub>3</sub> + HO, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 HO krystallisirt aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung in zarten weißen Prismen, die sich leicht in Wasser, nicht in Aether lösen, bei 1000 Aeq. Wasser verlieren und sich in etwas stärkerer Hitze zer setzen.

Aus einer Mischung von Aceton, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak setzt sich allmälig eine Verbindung in gelblichen Krystallen ab, für welche Hlasiwetz (1) die Formel Cas Has NaSa aufgestellt hatte. Städeler betrachtet die-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 394.

veber die selbe, unter Berücksichtigung der Zersetzung des Schi der Acetone. kohlenstoffs durch wässeriges Ammoniak, als das Sulfh einer schwefelhaltigen organischen Base, des Carbothiac C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, zu deren Bildung sich 3 Atome Aceton 2 Atomen Kohlensulfid-Ammonium unter Aussche von 6 Atomen Wasser zersetzen. - Durch gleich: Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstof Aceton entsteht eine schwefelhaltige, von Städele Thiacetonin bezeichnete Base, welche er als wahrsche nach der Formel C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>4</sub> zusammengesetzt und mit Ze Akcethin (1) identisch betrachtet. Das Thiacetonin stallisirte in gelblichen glänzenden Rhomboëdern, re alkalisch, löste sich leicht in verdünnten Säuren, Ac Weingeist und Aceton, ziemlich schwer in Wasser scheint sich auch beim Kochen einer weingeistigen Li von Carbothiacetonin-Sulfhydrat zu bilden.

> Aus dem Aceton entsteht eine als Acetonsäure bez nete Säure  $C_8H_8O_6 = HO$ ,  $C_6H_2O_5$  in gleicher Weise die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl. Die Aceton krystallisirt in Prismen, schmeckt und reagirt stark s löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen ölartigen Fli keit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. überschüssigem Kalihydrat geschmolzen entwickelt sie ton; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ze sie sich unter reichlicher Gasentwickelung. Mit Basen det sie krystallisirbare Salze. Das Zinksalz ZnO, Ca + 2 HO (das Krystallwasser entweicht etwas über ist dem milchs. Zinkoxyd sehr ähnlich, löst sich aber: in kochendem Wasser nur wenig. Das Barytsalz C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub> ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, v lich in Aether, krystallisirt nur aus sehr concentrirter Li und bildet kleine weisse Prismen oder atlasglänzende faserige Krystallmassen, die schon im leeren Raume

<sup>(1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV, 632 ff.

Krystallwasser verlieren. Ein Silbersalz liefs sich nicht Ueber die erhalten; aus einer mässig concentrirten Lösung der mit der Acetone. Ammoniak neutralisirten Säure schied sich auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd allmälig metallisches Silber in dunklen Flocken ab. - Eine dem Alanin ähnliche Base wurde bei der Zersetzung des Acetons durch Blausäure und Salzsäure micht gebildet.

Städeler betrachtet noch die Reihe der gepaarten Ameisensäuren von der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>O<sub>6</sub>, als deren jetzt bekannte Glieder er Glycinsäure (Homolactinsaure) C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Milchsaure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, Acetonsaure C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> und Leucinsäure C12H12O6 aufzählt. Er macht darauf aufmerksam, dass aus den isomeren Aldehyden und Acetonen wahrscheinlich auch isomere Säuren von der allgemeinen Formel C, H, O, entstehen müssen, und hält es für mögdass der Unterschied der beiden Modificationen der Milch säure auf einem solchen Verhältniss beruhe.

B. Sandrock (1) hat Versuche über die Darstellung Cyanvervon Blausäure angestellt, welche diesem schon so viel- Blausäure. fach besprochenen Gegenstand nichts Wesentliches oder Mittheilenswerthes zufügen.

Rammelsberg (2) hat die Krystallform mehrerer Cyannickei-Cyandoppelsalze untersucht. Cyannickel - Cyankalium bildet orangerothe durchscheinende Krystalle von der Zusammensetzung NiCy, KCy + HO und monoklinometrischer Form, mit den Flächen  $\infty$  P. 0 P.  $(P \infty)$ .  $\infty$  P  $\infty$ ; Verhältniss <sup>der</sup> Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1:1,9465:2,3453, Winkel der beiden letzteren Axen = 720 50'; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist  $\infty$  P:  $\infty$  P  $^{\sim}$  56° 32′, (P ∞): (P ∞) = 48° 32′, 0 P: ∞ P = 98° 2′; gewöhnlich herrscht OP vor; Zwillinge zeigen sich mit

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXIII, 289; Pharm. Centr. 1858, 334. — (2) Pogg. Ann. XC, 85. -

der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞. - Für die vers Halb-Cyan- denen Arten des Halb-Cyankupfer-Cyankaliums ermit kupfer-Cyankalium. Rammelsberg Folgendes. Die Verbindung Cu<sub>2</sub>Cy, bildet lange dünne Krystalle, anscheinend rhombisch, den Flächen  $\infty$  P. $\infty$  P $\infty$ .P. $\overline{P}$  $\infty$  (von den Fläche tritt gewöhnlich nur die halbe Anzahl auf); Verhältniss Nebenaxen zur Hauptaxe = 0.7522:1:0.6293;  $\infty$  P: = 106° 6', P:P in den Endkanten 128° 28' und 109' in den Seitenkanten 92º 28'. Die Verbindung Cu. Cy. 3. bildet farblose durchsichtige Rhomboëder, von 103° 2' ] kantenwinkel (wonach die Hauptaxe = 0,8947), an d selten noch 0 P sichtbar ist.

Verbindungen des Cyans mit Kupfer.

A. Dufau (1) hat, bei vergeblichen Versuchen Ku cyanid darzustellen, die nachstehenden noch nicht bek ten Verbindungen des Kupfers mit Cyan erhalten.

Kupfercyaniircyanid. a. Cu<sub>2</sub>Cy, CuCy, HO. Man e diese Verbindung beim Fällen einer ziemlich verdün Lösung von Cyankalium oder von Blausäure mit einer e falls verdünnten Lösung eines Kupfersalzes, in der dass ein großer Theil des letzteren unzersetzt bleibt; wenn man Blausäure in Kupferoxydhydrat leitet, da Wasser suspendirt ist, wo zuerst ein gelber, unter C entwickelung rasch grün werdender Niederschlag ents Der so erhaltene grüne, etwas krystallinische Niedersc hat obige Formel; er verliert bei 100° sein Wasser, höherer Temperatur wird er zu Kupfercyanür. In C kalium ist er leicht löslich; die farblose oder schwach l liche Flüssigkeit gesteht bald zu einer perlmutterglänze Krystallmasse von Kupfercyanür-Cyankalium, das sich t Cyanentwickelung bildet. Durch Aetzkali wird das Kui cyanürcyanid in Kupferoxyd und Kupfercyanür - C kalium verwandelt; Säuren scheiden daraus weißes Ku cyanür ab, indem sich unter Blausäureentwickelung

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1099; J. pr. Chem. LIX. 498; Pl Centr. 1853, 488; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 278; Chem. Gas. 1853

Kupferoxydsalz bildet. Ammoniak löst es leicht zu einer Verbindunblauen, bei freiwilligem Verdampfen grüne Nadeln der Verbindung Cu<sub>2</sub>Cy, CuCy, 2 NH, absetzenden Flüssigkeit. - b. 2 Cu<sub>2</sub>Cy, CuCy, HO. Entsteht bei fast vollständiger Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration als olivengelbes, amorphes Pulver. Die Verbindung geht leicht wie die vorige in der Wärme oder bei überschüssiger Blausäure in Kupfercyanür über.

Kupfercyaniircyanid-Ammoniak: a. Cu2Cy, CuCy, NH3, Fällt man ein Kupferoxydsalz mit Cyanammonium, so hat der bläulichgrüne Niederschlag die vorstehende Formel; er ist amorph, wenig löslich in kaltem Wasser, beim Kochen damit verwandelt er sich, unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von Kupfercyanür, in lösliches Kupfercyanür-Ammoniak. Bei 100° verliert er Wasser und Ammoniak, in etwas höherer Temperatur verwandelt er sich leicht in Kupfercyanür. - b. Cu<sub>2</sub>Cy, CuCy, 2 NH<sub>3</sub>. Die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung setzt bei freiwilligem Verdunsten schön grüne Nadeln von dieser Formel ab. Leichter erhält man sie, wenn man Blausäuregas zu Kupferoxyd leitet, welches in Ammoniak suspendirt ist; es löst sich zuerst das überschüssige Kupferoxyd, sodann bilden sich glänzende grüne Nadeln, deren Menge rasch zunimmt. Auch beim Verdunsten der Auflösung von Kupfercyanür in Ammoniak bei Luftzutritt entsteht die nämliche Verbindung. — c. Cu<sub>2</sub>Cy, CuCy, 3 NH<sub>3</sub>. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung mit gasförmigem Ammoniak, so erhält man beim Erkalten blaue Nadeln oder krystallinische Blättchen der Verbindung mit 3 Aeq. Ammoniak. An der Luft wird sie unter Ammoniakverlust grün.

Kupfercyaniir-Cyanammonium, Cu<sub>2</sub>Cy, CyNH<sub>4</sub> entsteht, wenn man in Ammoniak suspendirtes Kupferoxyd mit blaus. Gas übersättigt, bis die anfangs entstehenden grünen Krystalle unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. — Beim Verdampfen und langsamem Erkalten erhält man schöne, farblose, prismatische Nadeln des obige Doppelsalzes, das wie die entsprechende Kaliumverbidung in Wasser wenig löslich ist. Bei 100° verliert blaus. Ammoniak; in nur wenig höherer Temperatur verwandelt es sich in reines Kupfercyanür.

Cyanverbindungen des Cadmiums.

Ueber das Verhalten von Cyankalium zu Cadmiu lösungen liegen widersprechende Angaben vor (1). E. Sch ler (2) beobachtete, dass reines wässeriges Cyankalium einer Lösung von Chlorcadmium, doch nur wenn die nicht zu verdünnt und möglichst neutral war, einen vol minösen weißen, in überschüssigem Cyankalium leicht li lichen Niederschlag gab, welcher nach dem Auswasch ein amorphes Pulver bildete, an der Luft sich nicht ve änderte, bei Luftzutritt erhitzt braun und dann schwa wurde, wobei sich ein brauner Anflug von Cadmiumox bildete, in einer Glasröhre erhitzt diese, ohne Wasser at zugeben oder Cadmiumoxyd zu bilden, mit einem Cadmiu spiegel bedeckte, sich in Salzsäure unter Blausäureentwick lung löste, und dessen Cadmiumgehalt der Formel Cd( entsprach. - Frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat löst si in überschüssiger Blausäure nur sehr schwierig, rasch ab unter Entwickelung von Kohlensäure und Cyangas l Zusatz von frisch gefälltem kohlens. Kupferoxyd. man mit dem Zusatz der letzteren Substanz auf, ehe no das Cadmiumoxyd vollständig gelöst ist, so bleibt ein l vendelblauer Rückstand, der sich in kochendem Wass theilweise (unter Hinterlassung von reinem Cadmiumoxy zu einer Flüssigkeit löst, welche sich schnell trübt w eine zähe milchige, nach dem Erkalten krystallinische Su stanz ausscheidet, anscheinend ein Gemenge von zwei ve schiedenen Salzen. Wurde kohlens. Kupferoxyd bis z vollständigen Lösung des Cadmiumoxyds zugesetzt, erhält man eine zuerst farblose Flüssigkeit, die in d

Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 340. — (2)
 der S. 367 angef. Abhandl.

405

Kälte allmälig, bei 20 bis 25° rascher purpurroth wird und cyanverbinnach dem Concentriren bei 100° bald schmutzig braunrothe Cadmiums. Krystalle ausscheidet. Letztere Verbindung ist schwerlöslich in kaltem Wasser; aus der Lösung in wenig kochendem Wasser scheidet sie sich als rothe klebrige Masse ab. die nur allmälig zu einem Haufwerk von Krystallen wird; aus vielem kochendem Wasser umkrystallisirt bildet sie rosenrothe glänzende schief-rhombische Säulen, die an der Luft und noch bei 150° sich nicht verändern, bei höherer Temperatur undurchsichtig werden, dann schmelzen und sich rasch zersetzen, und die Zusammensetzung 2 CdCy + Cu<sub>2</sub>Cy ergaben. Lässt man Cadmiumoxydhydrat neben Kupferoxydhydrat sich in Blausäure lösen und die farblose Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so scheiden sich farblose glänzende schief-rhombische Prismen ab, von der Zusammensetzung 2 CdCy + CuCy, welche bei 100° 18,4 pC. an Gewicht verlieren und zu einem feinen Mehl zerfallen. - Aus einer Lösung von Cadmiumoxydhydrat und Quecksilberoxyd in Blausäure erhält man weisse undurchsichtige luftbeständige rectanguläre Prismen von der Zusammensetzung 2 CdCy + 3 HgCy, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Vermischt man, nach Liebig (1), eine kalt gesättigte Ferrocyan-Lösung von Blutlaugensalz in kleinen Portionen mit dem gleichen Volum eisenfreier Salzsäure, so entsteht ein schneeweißer, kalifreier Niederschlag von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, die sich fast ohne Verlust mit Salzsäure aus-Waschen läßt. Nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein Istallisirt man sie durch Auflösen in Alkohol und Ueberschichtung mit Aether um.

O. B. Kühn (2) hat Versuche über das Verhalten Ferro- und Ferro- und Ferridcyankalium gegen salpeters. Silber- verbindunoxyd und Silberoxyd beschrieben, hinsichtlich welcher wir,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 127. — (2) Ann. Ch. Pharm. XVII, 84; Zeitschr. Pharm. 1858, 10. 65.

da die Abhandlung keinen Auszug gestattet, auf verweisen müssen.

Nitroprussid-Verbindungen.

- E. W. Davy (1) hat gefunden, dass sich auf Wegen, ausser dem von Playfair angegebenen, Nitroprussidverbindungen erzeugen lassen. Sehr le Einwirkung von 3½ Theilen Salzsäure, mit dem Vol. Wasser verdünnt, auf ein Gemenge von 1 laugensalz mit 2 bis 3 Th. chlors. Kali bei gev Temperatur; oder bei Einwirkung einer wässerige von unterchloriger Säure auf Blutlaugensalz bei 3 oder auch beim Stehen einer wässerigen Lösung laugensalz und chlors. Kali im Sonnenlicht, nicht in
- J. B. Enz (2) empfiehlt zur Darstellung v prussidkalium, die nach der Zersetzung des B salzes durch Salpetersäure mit kohlens. Alkali m Flüssigkeit fast zur Trockne zu verdampfen und hol oder besser mit Aetherweingeist auszuziehen, freiwilligen Verdunsten des Auszugs sich rubinr men ausscheiden, die nach einmaliger Umkryfast rein seien.

8. g. Schwefelcyan.

C. Völckel (3) hat den gelben Körper, a Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwalium entsteht, von neuem der Analyse unterwor Jamieson's Untersuchung (4), die mit einem a mit siedendem Wasser behandelten Product ange ist seine Formel C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>HS<sub>4</sub> + HO. Völckel beim Kochen des gelben Körpers mit Wasser, wison, die Bildung einer geringen Menge von Schsäure, Schwefelwasserstoff und eines in Wasser gelben schwefelhaltigen Körpers; er fand für die delte Verbindung dieselbe Zusammensetzung wison. Indem Völckel nun die nicht mit Was

Phil. Mag. [4] VI, 11; J. pr. Chem. LIX, 502. —
 jahrsschr. pr. Pharm. II, 289. — (8) Ann. Ch. Pharm.
 125; Pharm. Centr. 1854, 160. — (4) Jahresber. £. 1847 v

kochte Verbindung nach völligem Trocknen in concentrirter 8. g. Schwefeleysn. Schwefelsäure löste, die gelbe Lösung mit Wasser fällte und die ausgeschiedenen gelben Flocken, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auskochen mit absolutem Alkohol, der Elementaranalyse unterwarf, erhielt er 20,20 bis 20,31 pC. Kohlenstoff, 0,90 bis 0,91 pC. Wasserstoff und 54,26 pC. Schwefel, Zahlen, welche der Formel C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>HS<sub>4</sub> entsprechen. Diese Formel weicht von der von Jamie son gefundenen nur um 1 Aeq. Wasser ab, welches beim Kochen des gelben Körpers mit Wasser aufgenommen wird. Völckel hält es für wahrscheinlich, das das sogenannte Schwefelcyan aus Schwefelblausäure durch Wasserstoffentziehung entstehe, sofern die Formel desselben von der von 2 At. Schwefelblausäure um 1 At. Wasserstoff differirt. welches es weniger enthält.

J. Löwe (1) giebt an, dass bei längerem Kochen von gehauten dass bei längerem Kochen von gehauten. Ferrocyankalium mit Schwefelkalium, oder mit Schwefelblumen und kohlens. Kali, unter Fällung von Schwefeleisen fast die ganze Menge des ersteren Salzes in Schwefelcyankelium übergehe.

In einer Abhandlung über electrochemische Zersetzun- BRuren und dahin gen giebt Martens (2) an, dass bei der Electrolyse der Gohörigos. Lösungen organisch-saurer Salze durch einen kräftigen galvanischen Strom die Säure durch den aus dem Wasser abgeschiedenen Sauerstoff eine langsame Verbrennung erleiden könne. So werde Kohlensäure am positiven Pole entwickelt bei der Electrolyse der Lösungen von oxals. Kali und von ameisens. Kali; bei der Electrolyse einer Lösung von neutralem weins. Kali enthalte das am positiven Pol entwickelte Gas Kohlensäure und Kohlenoxyd.

S. Hausmann und J. Löwenthal (3) haben ver- Oxalesture.

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 478. — (2) Instit. 1853, 117. — (3) Ann. Ch. LXXXIX, 104; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 69; J. pr. Chem. LXI, 188.

Oxalsäure. schiedene Salze der Oxalsäure untersucht. - Wässer Oxalsäure löst von metallischem Zinn auch in der Wär kaum eine Spur auf. Oxalsäure fällt aus wässerigem Zi chlorür fast alles Zinn als weißes krystallinisch-pulverig oxals. Zinnoxydul, welches selbst bei 160 bis 180° noch 2 3 pC. Wasser zurückhält, abgesehen von diesem die 2 sammensetzung SnO, C2O3 besitzt; dasselbe ist luftbesti dig, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Oxalsäure, schv löslich in kalten verdünnten Säuren, leicht löslich in warn Salzsäure und in warmen Lösungen von Ammoniaksalz Durch Lösen dieses Salzes im frisch-gefällten Zustand einer heißen concentrirten Lösung von neutralem oxi Kali erhält man oxals. Zinnoxydul-Kali, welches in wass klaren Säulen SnO, KO, 2 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HO krystallisirt, heißem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weinge nicht löslich ist, süß und hintennach scharf schmeckt, Lac mus röthet und sich an der Luft und bei 1000 nicht vo ändert. Oxals. Zinnoxydul-Natron lässt sich in entspreche der Weise darstellen und zeigt ähnliche Eigenschafte Oxals. Zinnoxydul-Ammoniak erhält man durch Auflös des oxals. Zinnoxyduls in einer kochenden concentrirt Lösung von oxals. Ammoniak und Vermischen der erk teten Flüssigkeit mit Weingeist in langsam auskrysta sirenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die süß schmecke an der Luft verwittern, in Wasser leicht löslich, in We geist unlöslich sind; es ergab die Zusammensetzung Sn NH<sub>4</sub>O, 2 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HO; aus der concentrirten Lösung sch det sich bei längerem Stehen oxals. Zinnoxydul aus. Frisch gefälltes Zinnoxydhydrat löst sich in warmer wäs riger Oxalsäure leicht zu einer am Licht sich bläuende im Dunkeln sich wieder entfärbenden Flüssigkeit, welch wenn nicht ganz mit Zinnoxyd gesättigt, nach dem E dampfen glänzend weiße Blättchen von veränderliche beim Umkrystallisiren stets abnehmendem Zinnoxydgeh Die mit Zinnoxyd gesättigte Lösung sieht etw milchig aus und giebt beim Eindampfen nur eine amorp Masse mit 72 bis 80 pC. Zinnoxyd; bei Behandlung der- Oxalsture. selben mit Wasser wird vorzugsweise Oxalsäure aufgelöst. Die oxals. Lösung des Zinnoxyds giebt mit vielen neutralen Alkalisalzen (aber nicht mit oxals. Ammoniak) weiße, in Wasser lösliche Niederschläge, ebenso mit Salpeter-, Salzund Schwefelsäure in der Kälte (der durch Chlorammonium und der durch kalte Salpetersäure gefällte Niedersch lag ergaben die Zusammensetzung 6 SnO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 HO); Alkalien und kohlens. Alkalien geben darin weiße Niederschläge, die in Berührung mit der Flüssigkeit nach einiger Zeit ihre Löslichkeit in Wasser verlieren; Ammoniak giebt weise, in Wasser und überschüssigem Ammoniak lösliche Niederschläge, die sich aus der letzteren Lösung allmälig wieder abscheiden. - Oxals. Manganoxydul, durch Zersetzen vom kohlens. Manganoxydul mit Oxalsäure bereitet und bei 1000 getrocknet, ergab die Zusammensetzung MnO, C2O3 + 2 HO; oxals. Kupferoxyd, aus schwefels. Kupferoxyd durch Oxalsäure gefällt, bei 1000 getrocknet die Zusammenset zung CuO, C2O3 + HO; das aus salpeters. Silberoxyd durch Oxalsäure gefällte oxals. Silberoxyd hält 2 pC. Washartnäckig zurück, und ergab abgesehen von diesem die Zusammensetzung AgO, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pasteur (1) erkannte die Salze der von Winckler Aspraisure.

aus dem Saft unreifer Weintrauben erhaltenen und von ihm
als Paracitronsäure benannten, im vorigen Jahresbericht
S. 465 bei Aepfelsäure erwähnten Säure ihrer Krystallform
hals Salze der gewöhnlichen Aepfelsäure. Winckle (2) beharrt indess dabei, die Paracitronsäure als eine
einenthümliche Säure zu betrachten. — Nach Garot (3)
en thalten die Blätter der gemeinen Esche reichlich äpfels.

K. Zur Darstellung des sauren äpfels. Kalks aus Vogen beersaft empfiehlt Alex. Müller (4), in dem von Lie-

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 75. — (2) Neues Jahrb. d. Pharmacie, I, — (3) J. pharm. [3] XXIV, 308; Pharm. Centr. 1853, 881. — J. pr. Cem. LX, 477.

Aspfelskure, big angegebenen Verfahren statt der Salpetersäure Schw felsäure anzuwenden: von dem gewonnenen rohen neutral äpfels. Kalk die eine Hälfte in dem 6- bis 10 fachen Volu Wasser erwärmt mit verdünnter Schwefelsäure vollständ zu zersetzen, dann die andere Hälfte zuzusetzen, einer aufkochen und die colirte Flüssigkeit krystallisiren zu lasse

> Bei seinen Untersuchungen über die Beziehungen zw schen dem optischen, chemischen und krystallographisch Verhalten der Körper hat Pasteur (1) Belege dafür m getheilt, dass an den Krystallen optisch-wirksamer Su stanzen, an welchen bisher noch keine hemiëdrischen F chen beobachtet wurden, sich solche durch Zusätze z Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle sich abscheiden, he vorbringen lassen. Wir theilen hier die Thatsachen m welche er in dieser Hinsicht für Verbindungen der optisc wirksamen Aepfelsäure aufgefunden hat.

> Der saure äpfels. Kalk, welcher aus Wasser krystal sirt niemals hemiëdrische Flächen zeigt, ist mit solch versehen, wenn man ihn aus der Lösung in Salpetersäu krystallisiren lässt. Er zeigt dann (2) die Flächen ∞ I  $\infty\ \check{P}\ 2\ .\ \infty\ \check{P}\infty\ .\ \check{P}\ \infty\ .\ 2\ \check{P}\infty\ .\ \frac{P}{2}$  (welches letztere Sph noïd stets vorn oben rechts u. s. w. auftritt, wenn co mit der Makrodiagonale dem Beobachter zugewendet is Verhältnis der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1:1,8966 0.897902; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist co I  $\infty$  P=124°24′,  $\breve{P} \infty$ :  $\breve{P} \infty$ =129°20′, 2  $\breve{P} \infty$ : 2  $\breve{P} \infty$ =93° die aus der Lösung in schwacher Salpetersäure gebildet Krystalle sind in der Richtung der Brachydiagonale pr matisch ausgebildet und zeigen P nur untergeordnet, aus der Lösung in stärkerer Salpetersäure gebildeten Kr

<sup>(1)</sup> In der S. 194 angef. Abhandl.; vgl. Jahresber. f. 1852, 176. (2) Früher (Jahresber. f. 1851, 392 f.) beschrieb Pasteur dieses 8 in anderer Stellung.

stalle sind in der Richtung der Hauptaxe prismatisch aus. Aepfeldure. gebildet und an den Enden vorzugsweise durch  $\frac{P}{2}$  begrenzt.

— Das saure äpfels. Ammoniak bildet gewöhnlich bei dem Krystallisiren aus der Lösung in reinem Wasser nur Krystalle mit holoëdrischen Flächen (1); übersättigt man aber eine Lösung dieses Salzes oder von Aepfelsäure mit Ammoniak, dampft bis zur Bräunung und beginnenden Zersetzung ein und läfst die rückständige Masse aus Wasser krystallisiren, so erhält man saures äpfels. Ammoniak als körnige Masse, welche umkrystallisirt deutliche Krystalle mit hemiëdrischen Flächen giebt (bei öfters wiederholtem Umkrystallisiren treten diese hemiëdrischen Flächen immer mehr zurück und zeigen sich zuletzt gar nicht mehr); die hemiëdrischen Sphenoïdflächen  $\frac{P}{2}$  treten gleichfalls oben rechts an den dem Beobachter zugewendeten schärferen Kanten des Prismas  $\infty$  P auf, sie begrenzen manchmal die Enden der Krystalle allein und sind gekrümmt.

Pasteur hat ferner die Krystallform des Malamids untersucht, welches sich aus dem Aepfelsäureäther oder aus dem Malaminsäureäther leicht erhalten läfst. Bei dem Sättigen von Aepfelsäureäther, der nach Demondésir's Methode (2) bereitet ist, mit trockenem Ammoniakgas tritt Erwärmung der Flüssigkeit ein, und bis zum andern Tage gesteht dieselbe zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche nach dem Abtropfen und Waschen mit gewöhnlichem Aether reiner Malaminsäureäther ist; wird dieser

<sup>(1)</sup> Die Form dieser rhombischen Krystalle beschrieb Paste ur schon früher (Jahresber. f. 1851, 391 f.); aus seinen Messungen folgt das Verhältnis der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7212 : 1 : 0,7729. Rammelsberg, welcher solche Krystalle gleichfalls untersuchte (Pogg. Ann. XC, 38), fand dieses Verhältnis 0,7230 : 1 : 0,7766, und beobachtete als vorkommende Flächen  $\propto P \cdot \infty \stackrel{.}{P} \propto .\stackrel{.}{P} \infty .\stackrel{.}{V}_{2} \stackrel{.}{P} \infty . 0 \stackrel{.}{P}$ ; nach ihm ist  $\infty P : \infty P = 71^{\circ}44'$ ,  $\stackrel{.}{V}_{2} \stackrel{.}{P} \infty : \stackrel{.}{V}_{2} \stackrel{.}{P} \infty$  im brachydiagonalen Hauptschnitt = 137°34',  $\stackrel{.}{P} \infty : \stackrel{.}{P} \infty$  daselbst = 104°20'. — (2) Jahresber. f. 1851, 514.

Aepfelsäure. wieder in Alkohol gelöst und nochmals Ammoniakgas e geleitet, so scheiden sich aus der ruhig stehenden Flüss keit nach einigen Tagen rundliche Warzen von rein Malamid aus. Besser noch stellt man das Malamid so d dafs man den Aepfelsäureäther mit concentrirtem Alko versetzt, dann trockenes Ammoniakgas in die Flüssigh einleitet und die letztere ruhig stehen lässt; reines Malar scheidet sich dann langsam in warzenförmigen Krystal aus. So erhaltenes Malamid krystallisirt nach dem W derauflösen in Wasser bei langsamem Verdunsten im l ren Raume ziemlich gut in geraden rectangulären Prism die an den Enden durch Zuschärfungsflächen begrenzt si welche unter 92°50' zusammenstoßen. — Das Malamid von dem Asparagin verschieden. Ueber die Verbindung des Malamids mit Tartramid vgl. S. 418.

Citronsaure.

J. C. Heusser (1) hat die Krystallform der Citre säure und einiger ihrer Salze untersucht. - Für die gewöhnlicher Temperatur gebildeten Krystalle der Citr säure, 3 HO, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub> + 2 HO, fand er die schon frül daran beobachteten Formen, eine untergeordnet auftreter rhombische Pyramide P mit  $\infty$  P .  $\vec{P}$   $\infty$  .  $\vec{P}$   $\infty$ . Er stu die Krystalle so, dass die größte Axe die Hauptaxe ist, u findet das Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe =  $1,48349:2,46569; \infty P: \infty P=112^{\circ}2', P \infty : P \infty$ basischen Hauptschnitt =  $117^{\circ}56'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  dasel = 135°51'. Selten und untergeordnet zeigen sich no 1/2 P ∞, 1/2 P ∞ und 0 P, welcher letzteren Fläche paral ein deutlich blätteriger Bruch zu bemerken ist. - A einer mit kohlens. Kali neutralisirten Lösung von Citro säure, welcher dann noch etwas Citronsäure zugese worden war, bildeten sich Krystalle von citrons. A 2 KO, HO, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub>; diese sind monoklinometrisch, 1 den Flächen  $\infty$  P. 0 P. + P. +  $\frac{1}{2}$  P. + P $\infty$ , welc Flächen indess für eine genauere Messung nicht hinlär

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 121.

lich spiegelten. — Das bei gewöhnlicher Temperatur kry- Citronstare. stallisirte citrons. Natron 3 NaO, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub> + 11 HO ist rhombisch, mit den Flächen  $\infty$  P .  $\infty$  P  $^{3}/_{2}$  .  $\infty$  P  $\infty$  .  $\infty$   $\mathbf{P} \infty$  . 2  $\mathbf{P}$  2 . 3  $\mathbf{P}$  3 .  $\mathbf{P} \infty$ ; Verhältnifs der Neben**axen** zur Hauptaxe = 1 : 1,59517 : 0,393239;  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe =  $137^{\circ}4'$ ,  $\infty P : \infty P = 64^{\circ}10'$ ,  $\infty P \frac{3}{3}$ : ➤ P 3/2 = 86°6' im makrodiagonalen Hauptschnitt; die Krystalle zeigen blätterigen Bruch, doch nicht sehr voll**kom**men, parallel den Flächen  $\infty \check{P} \infty$  und  $\infty \bar{P} \infty$ . Ueber 600 bildet das neutrale citrons. Natron monoklinometrische Krystalle 3 NaO, C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub> + 4 HO, mit den Flächen  $\mathbf{P} \cdot (\infty P \infty) \cdot \infty P \infty \cdot 0 P \cdot (P \infty) \cdot + P \infty \cdot - m P;$ ∞ P: ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 102° 30′, **O P** :  $\infty$  **P**  $\infty$  = 115°55′, + **P**  $\infty$  :  $\infty$  **P**  $\infty$  = 140°32′, + P  $\infty$  . 0 P = 103° 33′, (P  $\infty$ ) : 0 P = 129° 10′, (P  $\infty$ ) :  $(\infty P \infty) = 140^{\circ}50', 0 P : \infty P = 109^{\circ}56', + P \infty :$ ∞ P = 127°1'; die Krystalle zeigen ziemlich vollkommenen blätterigen Bruch parallel  $\infty$  P, weniger vollkommen, doch noch deutlich, parallel + P ∞. - Bei freiwilligem Verdunsten einer mit kohlens. Ammoniak neutralisirten Lösung Citronsäure, schneller nach dem Kochen derselben (wobei Ammoniak entweicht) oder nach dem Zusatz von noch halb so viel Citronsäure, als sich schon in der Lösung befindet, bilden sich rhombische Krystalle von citrons. Ammorcial 2 NH4O, HO, C12H5O11; die aus der sauren Lösung  $\overset{\mathbf{a}}{=} \mathbf{8}$ eschiedenen Krystalle zeigen vorherrschend 0  $\mathbf{P} \cdot \infty \overset{\mathbf{P}}{\cdot} \infty$ . P mit met P. P. 2 P 2; Verhältniss der Nebenaxen zur  $\mathbf{Hauptaxe} = 1:1,74022:2,39253; \bar{P} \infty: \bar{P} \infty \text{ im basi-}$ schen Hauptschnitt =  $134^{\circ}38'$ ,  $\infty$  P :  $\infty$  P  $\infty$  =  $119^{\circ}53'$ , P in den Endkanten 124°8' und 70°48', in den Seitenkanten 140°10' (die Pyramidenflächen zeigen sich gewöhnnur in halber Anzahl, sphenoïdartig); die aus der neutralen Lösung ausgeschiedenen Krystalle zeigen  $0\,\mathrm{P}\cdot\bar{\mathrm{P}}\,\infty$ . P . 2 P . . Wird eine mit kohlens. Ammoniak neutralisirte Lösung von Citronsäure mit genau so viel Citronsaure versetzt, als schon darin enthalten ist, so bilden sich

Chronoture. beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit trik trische Krystalle, für deren Zusammensetzung H. die Formel NH<sub>4</sub>O, 2 C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aufstellt (1); sie zeig herrschend die Flächen ∞ 'P, ∞ P', und ∞ P ∞ den Enden u. a. eine schiefe Fläche, die zu ∞ P c 139° 40′, zu ∞ 'P unter 101° 20′ geneigt ist. einer mit kohlens. Ammoniak neutralisirten Lösu Citronsäure noch zweimal so viel Citronsäure zuges schon darin enthalten ist, so bilden sich beim frei Verdunsten dieser Flüssigkeit kleine triklinometrisch stalle von der Zusammensetzung NH4O, 2 HO, C1 mit vorherrschenden Flächen  $\infty$  P,  $\infty$  P,  $\infty$  P  $\infty$ , 0 F  $\infty$  P' = 139°21',  $\infty$  'P:  $\infty$  P  $\infty$  = 109° 16', 0 P =  $110^{\circ}5'$ ,  $0 P : \infty P \infty = 106^{\circ}26'$ ).

Nach Beobachtungen von Personne (2) kor mit kohlens. Kalk gesättigte geklärte Citronensa 1- bis 2 tägigem Stehen bei 30 bis 35°, rascher kohlens. Kalk neutralisirte ungeklärte Citronensaft, u rascher der mit etwas Bierhefe versetzte reine citro in Gährung, wobei sich Kohlensäure und Wassen veränderlichen Verhältnissen entwickeln und Essigsi Buttersäure sich bilden.

Weinsäure.

Als Belege für das Auftreten hemiedrischer an optisch-wirksamen Substanzen hat Pasteur (3) lich krystallographische Beobachtungen über Verbi der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Weinsäure un entsprechende Körper, die sich von der rechtsdr und von der linksdrehenden Weinsäure ableiten, mit

<sup>(1)</sup> Für die andern Salze sind oben Heusser's Formeln auf hypothetisch-wasserfreie Citronsäure = C, H, O, als einbasis beziehen, der jetzt allgemeiner angenommenen Ansicht, die hyr wasserfreie Citronsäure sei C12H2O11 als dreibasische Säure, ent übertragen worden. - (2) Compt. rend. XXXVI, 197; J. 1 LVIII, 415; Pharm Centr. 1853, 129. Vgl. How's Untersu Jahresber. f. 1852, 469. — (3) In der S. 194 angef. Abhandl.

Die Krystallform des sauren weins. Ammoniaks ist nach Welnehure. Pasteur nicht rhombisch, wie bisher angenommen wurde, sondern monoklinometrisch; er hat die Form nicht vollständig beschrieben, sondern nur einzelne Angaben gemacht, wonsch von den 8 Flächen, die man bisher als P bildend betrachtete, 4 (+ P) eine etwas (nur wenig) andere Lage haben, als die 4 andern (- P). Die 4 Flächen + P und die 4 Flächen – P treten meistens, bei der Krystallisation des Salzes aus schwacher Salpetersäure oder aus reinem Wasser, alle und gleich groß ausgebildet auf; aber aus einer mit vielem saurem weins. Natron versetzten Lösung bilden sich Krystalle, an welchen nur 2 Flächen von + Pund 2 Flächen von – P sichtbar sind, so dass diese 4 Flächen für sich eine sphenoïdartige Form bilden würden. Eine ähnliche zweifache Hemiëdrie, Auftreten einer aus  $\frac{+P}{2}$  und  $\frac{-P}{2}$  gebildeten sphenoïdartigen Form, an monoklinometrischen Krystallen zeigt sich nach Pasteur auch an dem weins. Kali-Ammoniak, während an dem damit isomorphen neutralen weins. Kali nur die eine Art von Flächen an der Einen Seite der Krystalle auftritt. Pasteur be-Pricht weiter das unsymmetrische Auftreten hemiëdrischer Flächen, die je nach verschiedenen Zusätzen zu der Lösung verschieden sind, an den Krystallen des neutralen weins. Ammoniaks. Das weins. Natron-Kali zeigt aus reinem Wasser krystallisirt selten, aus der mit saurem weins. Kali oder saurem weins. Ammoniak versetzten Lösung krystallisirt gewöhnlich hemiëdrische Flächen, aber in beiden Fällen bald Flächen von  $+\frac{P}{2}$ , bald Flächen von  $-\frac{P}{2}$ ; nur die Flächen von  $+\frac{P}{2}$ , welche sich an dem gewöhnlichen (rechtsdrehend-)weins. Natron - Ammoniak stets und ausschließlich zeigen, mit Ausschluß der Flächen  $-rac{\mathrm{P}}{2}$  an Krystallen des weins. Natron-Kalis hervorzubringen, gelingt nur,

weinsture indem man der Lösung des letztern Salzes eine etwa gleicgroße Menge von weins. Natron-Ammoniak zusetzt.

Das nach Demondesir (1) durch andauernde Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther sich bildende Tartramid hat Pasteur gleichfalls aus seine Krystallform untersucht. Es zeigt rhombische Form mit den Flächen  $\infty$  P .  $\infty$   $\overline{P}$  2 .  $\widecheck{P}$   $\infty$  .  $\frac{P}{2}$  (Verhältnifa der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1:0,813159:0,400477 im brachydiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P:∞ P = 101°46<sup>r</sup>  $\infty \ \overline{P} \ 2 : \infty \ \overline{P} \ 2 = 135^{\circ} 44', \ \underline{P} \ \infty : \underline{P} \ \infty = 136^{\circ} 21'$ ). Be dem von der rechtsdrehenden Weinsäure sich ableitenden Tartramid sitzen die Flächen P oben rechts, bei dem vom der links drehenden Weinsäure sich ableitenden Tartramioben links an den im brachydiagonalen Hauptschnitt liegen den Prismakanten. Beide Tartramide verhalten sich sons in Beziehung auf Habitus, Streifung u. s. w. ganz einerles auch darin, dass sie die hemiëdrischen Flächen nur an Krystallen, die aus etwas ammoniakalisch gemachter Lösung sich bildeten, zeigen, an aus reiner wässeriger Lösung aus geschiedenen Krystallen aber nicht. - Die nach Demons desir bei kürzerer Einwirkung alkoholischer Ammoniak flüssigkeit auf Weinsäureäther sich bildende Tartraminsäurzeigt sich gleichfalls in zwei Formen, die sich wie Gegen stand und Spiegelbild oder wie rechts und links verhalter je nachdem zum Zweck ihrer Darstellung von der recht∈ drehenden oder der linksdrehenden Weinsäure ausgegargen wurde. Die an den rhombischen Krystallen der Tam traminsäure beobachteten Flächen betrachtet Pasteu als  $\infty$   $\mbox{\'P}$  2 . 2  $\mbox{\'P}$   $\infty$  .  $\mbox{$\overline{P}$}$   $\infty$  .  $\frac{2\mbox{ }\mbox{\'P}}{2}$  (Verhältnifs der N

benaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,366084 : 0,727876;  $\infty$   $\mathring{P} \leq \infty$   $\mathring{P}$  2 im brachydiagonalen Hauptschnitt = 107°34′, 2  $\mathring{P} \sim$ 

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 515.

2  $P \propto$  daselbst = 107°54′,  $P \propto$ :  $P \propto$  im makrodiago- weinsaure nalen Hauptschnitt = 53°25′); die Flächen  $\frac{2P2}{2}$  zeigen sich bei der von der rechtsdrehenden Weinsäure abstammenden Tartraminsäure oben rechts, bei der von der linksdrehenden Weinsäure abstammenden Tartraminsäure oben links an den im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakanten.

Pasteur hat ferner die specielleren Belege für seine, schon im vorhergehenden Jahresberichte S. 177 besprochene Entdeckung mitgetheilt, dass isomere Modificationen, welche sich zunächst nur hinsichtlich der Lage von hemiëdrischen Flächen an den Krystallen und hinsichtlich der Richtung, in welcher sie die Polarisationsebene des Lichtes drehen, unterscheiden, sich zu optisch-wirksamen Substanzen ganz verschieden verhalten und mit ihnen Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften eingehen, während sie sich gegen optisch-unwirksame Substanzen ganz gleichartig verhalten und die mit diesen gebildeten Verbindungen nur hinsichtlich der Lage der hemiëdrischen Flächen an den Krystallen und der Richtung der Drehung der Polarisationsebene verschieden sind. Pasteur hat diese Belege namentlich für die beiden Modificationen der Weinsäure, die optisch-rechtsdrebende (gewöhnliche) und die linksdrehende, und die von diesen sich in entsprechender Weise ableitenden Substanzen gegeben.

Das saure Ammoniaksalz der rechtsdrehenden Weinsäure kann sich mit dem sauren Ammoniaksalz der optischwirksamen Aepfelsäure (1) nach gleichen Aequivalenten verbinden. Aus einer Lösung beider Salze in diesem Verhältnifs in vielem heifsem Wasser krystallisirt beim Erkalten saures weins. Ammoniak; aus der eingedampften Mutterlauge scheidet sich beim Erkalten die erwähnte Ver-

<sup>(1)</sup> Ueber die Unterscheidung der optisch-wirksamen und der optischunwirksamen Aepfelsäure vgl. Jahresber. f. 1851, 178 u. 391.

weinesture. bindung von saurem weins. und saurem äpfels. Ammonialin undeutlichen Krystallen (dicken zugespitzten Prismen und aus der davon abgegossenen Mutterlauge nach abermaligem Eindampfen und Abkühlen in weißen warzige Knollen aus; aus der letzten Mutterlauge erhält man nu saures äpfels. Ammoniak. Aus einer Lösung des Gemenge gleicher Aequivalente des sauren weins, und des saure äpfels. Ammoniaks in nur dem 4fachen Gewicht heiße Wassers krystallisirt beim Erkalten jene Verbindung unsaures weins. Ammoniak gemengt aus, obgleich die Krystammen lisation homogen zu sein scheint; zwischen je zwei Tafeder Verbindung von saurem weins. und saurem äpfels. Amm niak ist eine schmälere Tafel von reinem saurem weins. A moniak zwischengewachsen. Die Verbindung von saur weins. und saurem äpfels. Ammoniak wird am sicherst sogleich erhalten, wenn man 1 Theil saures weins. Amm niak und 2 Theile saures äpfels. Ammoniak in 15 Theil en heißen Wassers löst und krystallisiren lässt; sie löst sach bei 15° in der 11,8 fachen Menge Wasser (reines saux weins. Ammoniak in der 45,6 fachen); sie wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes ganz in derselben Weise wie eine Mischung gleicher Aequivalente von saurem wei zz S. und saurem äpfels. Ammoniak; sie zersetzt sich theilweise wenn man sie umkrystallisiren will. - Das saure Ammo niaksalz der linksdrehenden Weinsäure ist nicht fähio. dem sauren Ammoniaksalz der optisch-wirksamen Aepfe! säure eine Verbindung einzugehen.

Das von der optisch-wirksamen Aepfelsäure sich ableitende Malamid verbindet sich sowohl mit dem Amid der rechtsdrehenden als mit dem der linksdrehenden Weinsäure (dem rechtsdrehenden und dem linksdrehenden Tartramid). Aus einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente von Malamid und rechtsdrehendem Tartramid bilden sich leicht schöne durchsichtige wasserfreie Krystalle der Verbindung, die sich bei 20° in dem 5,5 fachen Gewicht Wasser löst und die Polarisationsebene des Lichtes

genau so wie eine Mischung der beiden Bestandtheile dreht. Weinskure. - Bei langsamem Verdunsten einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente von Malamid und linksdrehendem Tartramid efflorescirt die hieraus entstehende Verbindung, nach rascherem Eindampfen bilden sich in der zu schwacher Syrupconsistenz gebrachten Flüssigkeit Büschel feiner Nadeln, welche die wasserfreie Verbindung sind; diese löst sich bei 190 in weniger als dem 3 fachen Gewicht Wasser, und wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes auch wie eine Mischung der beiden Bestandtheile.

Die rechtsdrehende Weinsäure bildet mit Asparagin eine leicht krystallisirende Verbindung. Die linksdrehende Weinsäure lässt sich mit Asparagin nicht zu einer krystallisir baren Verbindung vereinigen.

Dass sich die rechts- und die linksdrehende Weinsäure gegen optisch - wirksame Substanzen verschieden [verhalten, bestätigte Pasteur hauptsächlich noch durch die Untersuchung der Verbindungen dieser beiden Säuren mit organischen Basen.

Aus einer heifs bereiteten Lösung von rechtsdrehender Weinsäure und Cinchonin, im Verhältniss von 1 bis 2 At. C<sub>8</sub> H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> auf 1 C<sub>88</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, scheiden sich beim Erkalten Perlmutterglänzende, sternförmig gruppirte Krystalle von neutralem weins. Cinchonin aus, rhombische Prismen von 133020', an den Enden begrenzt durch Flächen eines Domas, die unter 127°40' zusammenstofsen und auf die schärferen Prismakanten aufgesetzt sind, und mit hemiëdrisch auftretenden Flächen einer Pyramide. Aus einer heiss bereiteten Lösung von 4 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> auf 1 C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scheiden sich aber beim Abkühlen durchsichtige Krystalle eines sauren Selzes aus, dessen Zusammensetzung Pasteur durch die Formel  $C_8H_4O_{10}$ ,  $C_{38}H_{22}N_2O_2$ , HO + 8 HO ausdrückt (8 HO entweichen leicht bei 100°, über 100° färbt und zerset≥t sich das Salz); dieses löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser (diese Lösung reagirt sauer), leicht reinem Alkohol (diese Lösung reagirt neutral). - Auch

Weinsäure die linksdrehende Weinsäure bildet, in sehr großem Uebe schusse angewendet, mit Cinchonin ein saures Salz, welch sich in glänzenden, aus feinen Nadeln bestehenden Büsche von der Zusammensetzung  $C_8H_4O_{10}$ ,  $C_{38}H_{22}N_2O_2$ ,  $HO+2H_3$ abscheidet (2 HO entweichen bei 100°; bis zu 140°, wo si das Salz erst langsam zersetzt, tritt kein weiterer G wichtsverlust ein), sich bei 19° in der 338 fachen Men absoluten Alkohols zu neutraler und auch nur sehr wei in Wasser zu sauer reagirender Flüssigkeit auflöst.

> Aus einer Mischung alkoholischer Lösungen von 1 1 C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und 2 At. C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> scheidet sich das neutra rechtsdrehend-weins. Brucin alsbald in durchsichtigen Bl tern  $C_8H_4O_{10}$ , 2 ( $C_{46}H_{26}N_2O_8$ , HO) + 11 HO ab (10 F entweichen bei 100°, das 11. At. Wasser bei 150°, bei w cher letzteren Temperatur das Salz sich zu färben beginn aus einer Lösung von 2 At. C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in der wässerig Lösung von 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> erhält man dieses neutrale S in durchsichtigen Krystallen von der Zusammensetzu  $C_8H_4O_{10}$ , 2 ( $C_{46}H_{26}N_2O_8$ , HO) + 16 HO (15 HO entw chen bei 100°, das 16. At. bei 150°). Das aus 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>C auf 1 At. C46 H26 N2O8 entstehende saure rechtsdrehei weins. Brucin fällt bei Mischung der alkoholischen Lösuns der Bestandtheile sogleich als krystallinisch-körniges P ver nieder, welches, wie auch das aus der wässerigen Löst abgeschiedene Salz, frei von Krystallwasser ist und Zusammensetzung  $C_8H_4O_{10}$ , ( $C_{46}H_{26}N_2O_8$ , HO), HO b erst bei 200° zeigt es schwache gelbliche Färbung. - I neutrale Salz der linksdrehenden Weinsäure hat, aus all holischer Flüssigkeit (wo es erst längere Zeit nach Mischung der alkoholischen Lösungen der Bestandtheile 🛎 krystallisirt) oder aus wässeriger Flüssigkeit ausgeschied die Zusammensetzung  $C_8H_4O_{10}$ ,  $2(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO) + 28 f$ (27 HO entweichen bei 100°, das 28. At. HO bei 140 150°, bei welcher letzteren Temperatur Zersetzung Salzes eintritt), und verwittert in warmer Luft leicht. saure linksdrehend-weins. Brucin, gebildet durch Mischul

der alkoholischen Lösungen von 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und 1 At. weinesture. C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, oder durch Lösen von 1 At. C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in der wässerigen Lösung von 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, scheidet sich in seideartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Büscheln aus, für deren Zusammensetzung Pasteur die Formel C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, HO + 10 HO giebt (9 HO entweichen nach ihm bei 100°, das 10. At. Wasser bei 150°); es verwittert leicht an trockener Luft.

Pasteur untersuchte noch die neutralen und die sauren Strychninsalze der beiden Weinsäuren, welche Salze er durch Auflösen von 2 At. oder 1 At. C44H24N2O8 auf 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in heißem Wasser und Krystallisirenlassen durch Abkühlen darstellte. Das neutrale Salz der rechtsdrehenden Weinsäure verlor bei 100° 14,3 pC., dann nichts mehr bis zu 190°, wo langsam Zersetzung eintrat. Das neutrale Salz der linksdrehenden Weinsäure verlor bei 1000 7,8 pC., dann nichts mehr bis zu 2000, wo schwache Färbung eintrat. Das saure Salz der rechtsdrehenden und das der linksdrehenden Weinsäure verloren bei 100° 10,3 pC. (das erstere Salz viel langsamer als das letztere), und dann nichts mehr bis zu 170°, wo sich beide Salze färbten und zersetzten (das erstere Salz rascher als das letztere); das saure Salz der linksdrehenden Säure wird in absolutem Alkohol undurchsichtig, während das der rechtsdrehenden Säure darin klar bleibt.

Auch die sauren Salze des Chinins mit den beiden Weinsäuren (dargestellt durch Mischen der alkoholischen Lösungen von 1 At. C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 1 At. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) haben krystallisirt dieselbe Zusammensetzung, welche Pasteur durch C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HO + 2 HO ausdrückt. Beide Salze haben indess wesentlich verschiedene Krystallsform; das Salz der linksdrehenden Weinsäure löst sich reichlicher in heißem Wasser, als das der rechtsdrehenden, und das erstere verliert 2 At. HO schon bei 100°, das letztere erst bei 160° vollständig.

Trauben-

Pasteur hat ferner seine Untersuchungen über Traubersäure, deren frühere Resultate in diesen Jahresberichten (I) schon besprochen wurden, fortgesetzt. Die Entstehung des Traubensäure ist auf seine Veranlassung und durch ibsorgfältigen Nachforschungen unterworfen worden, und ihselbst glückte es, ein Verfahren zur Umwandlung des Weinsäure in Traubensäure ausfindig zu machen.

Kestner (2), der Entdecker der Traubensäure, thei mit, dass 1850 bei der Verarbeitung von französisch-em Weinstein auf Weinsäure sich wieder Traubensäure geringer Menge zeigte; ebenso bei der Verarbeitung -on toskanischem Weinstein. Pasteur selbst (3) besuc= Thè mehrere deutsche Fabriken von Weinsäure, unter welchem namentlich in der von Fikentscher in Zwickau das Auftreten von geringen Mengen Traubensäure seit länge zer Zeit beobachtet worden war; und er kam zu dem Schl dass in Weinstein von den verschiedensten Localitä ten Traubensäure enthalten ist, in wechselnder Menge, wel -he schon bei dem Raffiniren des Weinsteins sich vermind ert. Das Vorkommen der Traubensäure im Weinstein ist nech diesen Forschungen nicht ein so seltenes und isolirtes, man diess früher glaubte, wenn es sich auch nicht so reachlich wieder zeigte, als es bei der ersten Entdeckung dieser Säure (4) der Fall war.

Die künstliche Darstellung von Traubensäure aus Weinsäure, welche Pasteur früher für unmöglich gehalten hatte, gelang ihm in folgender Weise (5). Bei dem Erhitzen von weins. Cinchonin verändert sich zuerst die Base ( sel.

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 32; f. 1849, 807. — (2) Completed. XXXVI, 17; Instit. 1853, 2; J. pr. Chem. LVIII, 892. — (3) Completed. XXXVI, 19; Instit. 1853, 2; J. pr. Chem. LVIII, 892; Pharm. Centr. 1853, 92. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 306 f. — (5) Completed. XXXVII, 162; Instit. 1853, 257; Arch. ph. nat. XXIV, 83; Poss. Ann. XC, 504; J. pr. Chem. LX, 134; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 211; Pharm. Centr. 1858, 618; Chem. Soc. Qu. J. VI, 277; Chem. Gaz. 1853, 401.

len Bericht über organische Basen) und geht in Cinchoni- Traubenin und dann in Chinoïdin über; dann auch die Säure, die ach 5- bis 6 stündigem Erhitzen theilweise zu Traubenäure umgewandelt wird. Das harzartige Product wird mit iedendem Wasser ausgezogen, und das Filtrat nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, wo raubens. Kalk sogleich gefällt wird. Die aus diesem abeschiedene Säure hat alle Eigenschaften der natürlichen Praubensäure. Auch beim Erhitzen von Weinsäureäther ildet sich Traubensäure; es geht hieraus hervor, dass die Imwandlung der Weinsäure nicht etwa auf der Einwirkung ines optisch-wirksamen Körpers (wie des Cinchonins oder inchonicins) beruht, sondern die Verbindung der Weinäure mit einem andern Körper vor dem-Erhitzen nur inofern nöthig ist, damit die Weinsäure stärkere Hitze ohne erstörung ertrage. - Auch die linksdrehende Weinsäure iebt unter denselben Umständen, wie die rechtsdrehende gewöhnliche), Traubensäure.

Zur Trennung der beiden Bestandtheile der Traubenäure, der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Weinäure, lässt sich nach Pasteur außer dem früher (1) von ım angewendeten Verfahren auch noch der Umstand enutzen, dass optisch entgegengesetzt wirkende Modificaionen eines Körpers mit optisch-wirksamen Substanzen Terbindungen von verschiedenen Eigenschaften geben (2). Bei der Traubensäure eignen sich zur Bildung solcher Verindungen namentlich das Cinchonicin und das Chinicin. lei einer gewissen Concentration der aus Traubensäure nd Cinchonicin gebildeten Lösung krystallisirt zuerst vorugsweise linksdrehend-weins. Cinchonicin; aus einer Lösung on Traubensäure und Chinicin krystallisirt zuerst vorngsweise rechtsdrehend-weins. Chinicin.

Pasteur entdeckte endlich noch eine optisch-umwirkme Weinsäure, die sich nicht wie die Traubensäure zu

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 307 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 177.

Tranben-

rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure zerleg lässt; so dass jetzt 4 Modificationen der Weinsäure bekar sind: rechtsdrehende Weinsäure, linksdrehende Weinsäu die aus beiden zusammengesetzte Traubensäure, und nicht in jene beiden Säuren zerlegbare optisch-unwirksa Weinsäure. Letztere entsteht bei der Darstellung ( künstlichen Traubensäure und bildet sich aus dieser (au traubens. Cinchonin giebt bei mehrstündigem Erhitzen 170° eine erhebliche Menge optisch - unwirksamer We säure); man erhält sie, indem man sofort nach Ausfällu der Traubensäure durch überschüssiges Chlorcalcium filtri wo nach 24 Stunden aus dem Filtrat das Kalksalz ( optisch - unwirksamen Weinsäure auskrystallisirt. diesem Kalksalz abgeschiedene Säure ist krystallisirbar u bildet gut krystallisirende Salze.

Destillations.

Völckel (1) machte Mittheilungen über die Produc weinsäure. der Destillation der Weinsäure. — Bei dem Erhitzen c Weinsäure über ihren Schmelzpunkt beginnt sie zu koche zuerst geht nur schwach saures Wasser über. Bis zu 20 ist das Destillat farblos und hinterlässt beim Verdunst einen kaum merklichen Rückstand von Pyroweinsäure: bis zu 2000 entweichende Gas ist Kohlensäure mit n wenig Kohlenoxyd. Bei 220° wird die geschmolze Weinsäure dickflüssiger und färbt sich gelbbraun; ( schwach-gelbe Destillat enthält nur wenig Pyroweinsät und das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure mit bis 1/5 Kohlenoxyd. Bei 220° ist die Zersetzung der We säure stets nur unvollständig; bei höherer Temperatur das Destillat stärker gefärbt und der entweichenden Kohle säure sind zunehmende Mengen (bis zur Hälfte) Kohle oxyd beigemischt (Kohlenwasserstoffe bilden sich hier nicht). Kleine Mengen Weinsäure lassen sich im Oelt bei 300°, unter Hinterlassung einer sehr geringen Mer kohligen Rückstands, vollständig zersetzen. Bei der Des

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 57; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 2

lation der Weinsäure über freiem Feuer sind im Destillat hauptsächlich Essigsäure und Pyrotraubensäure neben Aldehyd, Aceton und andern Substanzen, wie sie sich auch bei der Destillation des Zuckers bilden, enthalten; bei der Rectification dieses Destillats findet sich in dem von 105 bis 120º Uebergehenden besonders Essigsäure, in dem bei 130 bis 180° Uebergehenden hauptsächlich Pyrotraubensäure, in dem zwischen 180 und 190º Uebergehenden Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. - Völckel ist der Ansicht, bei rascherer und stärkerer Erhitzung zerfalle die wasserfreie Weinsäure zu Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd ( $C_8H_4O_{10} = C_4H_4O_4 + 2CO_2 + 2CO$ ), bei langsamerer und schwächerer Erhitzung zu wasserhaltiger Pyrotraubensäure und Kohlensäure (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2 CO<sub>2</sub>); beide Processe können gleichzeitig vor sich gehen. Die Pyrotraubensäure entweiche größtentheils unzersetzt, ein Theil derselben werde aber zu syrupartiger Pyrotraubensäure (vgl. S. 426 f.), die bei dem Erhitzen zu Kohlensäure, Pyroweinsäure und einem Kohlehydrat (das dann in einen braunen, dieselben Destillationsproducte wie der Zucker gebenden Körper übergehe) werde. Bei der Destillation der Weinsäure mit Bimsstein, wo eine größere Menge von Pyroweinsäure entsteht, werde die Weinsäure fast nur zu Kohlensäure und Pyrotraubensäure zersetzt, welche letztere dann wieder durch die Gegenwart des Bimssteins umgeändert und dann zersetzt werde. Bei der Destillation der neutralen weins. Salze werde die Weinsäure in derselben Art zersetzt, wie beim Erhitzen mit Bimsstein.

Hinsichtlich der Pyrotraubensäure, welche Berze-Pyrotraubenlius (1) entdeckte, im freien concentrirten Zustand aber nar als einen beim Erhitzen sich größtentheils zersetzenden Sprup erhielt, bemerkt Völckel, dass sie in diesem Zustand nicht unter den Destillationsproducten der Weinsäure enthalten sein könne. Als eine vollkommen flüchtige Flüs-

(1) Pogg. Ann. XXXVI, 1; Berzelius' Jahresber. XV, 257.

Pyrotrauben sigkeit erhielt Völckel die Pyrotraubensäure in folgend. Bei der Rectification des flüssigen sauren Ze setzungsproducts der Weinsäure wird das von 140 bis 18 Uebergehende besonders aufgefangen, und bei wiederholt-ter fractionirter Destillation dieses Theils das zwischen 15 \_\_65 und 170º Uebergehende gesondert. Letzteres, welch durch die Zersetzung einer geringen Menge der Pyrotrangen bensäure beim Sieden derselben noch etwas beigemisch tes Wasser enthält, wird davon befreit, indem man es ein Tage im leeren Raume neben concentrirter Schwefelsäund festem Aetzkali stehen lässt, bis etwa 1 Viertheil der Säure und damit das beigemischte Wasser abgedun stet Die rückständige Pyrotraubensäure ist dann wine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew. bei bei 165° siedend, von nicht sehr starkem, dem der Essigsäure ähnlichem Geruch, brennendem Geschmack und Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Während diese concenter irte Säure bei geringer Erwärmung oder im leeren Raume -ollständig verdunstet, verändert sie sich mit Wasser verdia nnt bei längerem Stehen, so dass dann beim Verdunsten saurer Syrup zurückbleibt. Die Pyrotraubensäure löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure ohne sichtbare Zersetzung; beim Erwärmen tritt heftige Einwirkung ein, und hierbei wie bei dem Kochen mit gewöhnlicher Salpeters ure bildet sich Oxalsäure. Durch Salzsäure wird die Pyrotraubensäure nicht verändert; durch Schwefelsäure wird unter schwacher Erwärmung und geringer Färbung gelöst, und beim Erhitzen dieser Lösung entweicht Kohlensiture Was Berzelius und dann mit dieser schweflige Säure. über die pyrotraubens. Salze angiebt, dafs sie in der Kälte (und, wie Völckel hinzufügt, mit der flüchtigen Modification der Pyrotraubensäure) bereitet krystallisirbar sind, nach Einwirkung der Wärme aber nur als amorphe Massen erhalten werden, fand Völckel bestätigt. Letzterer fand für das Bleioxydsalz nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung PbO, CaH3Os (Berzelius hatte darin noch

1 HO angenommen). Die aus den Salzen wieder abge-Pyrotraubenschiedene Pyrotraubensäure lässt sich nur als Syrup, in der von Berzelius beschriebenen Form, erhalten, und diese syrupartige Säure giebt mit den Basen nur amorphe Salze. Beim Erhitzen der syrupartigen Säure über 2000 intweicht Kohlensäure und es destillirt Pyroweinsäure über, während sich der Rückstand mehr und mehr färbt (vgl. 3. **42**5).

Arppe (1) hat Untersuchungen über das pyroweins, Pyroweins, Ammoniak und dessen Veränderung beim Erhitzen angetellt. — Bisher war nur das saure pyroweins. Ammoniak NH<sub>4</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + HO, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (oder, die Pyroweinsäure ds zweibasische Säure betrachtet, NH4O, HO, C10H6O6) ekannt gewesen, welches aus einer Mischung der Säure nit wässerigem Ammoniak, sogar bei Gegenwart eines Jeberschusses des letzteren beim freiwilligen Verdunsten, mskrystallisirt. Aber auch neutrales pyroweins. Ammoniak ann man nach Arppe erhalten, wenn man in eine Lösung on Pyroweinsäure in Weingeist von 0,80 spec. Gew. rockenes Ammoniakgas leitet, wo sich zuerst saures Salz n feinen Krystallnadeln abscheidet, dann aber bei weiterem ruleiten von Ammoniakgas dieser Krystallbrei sich fast ollständig wieder löst und später neutrales Ammoniaksalz ich als weißes Pulver abscheidet. Besser gelingt die Dartellung des neutralen Salzes in der Art, dass man in die reingeistige Lösung der Pyroweinsäure Ammoniakgas nur is zur Bildung des sauren Salzes leitet, dann mit Ammonak gesättigten Weingeist zugiesst, so lange ein Niederchlag erfolgt, dann wieder Ammoniakgas zuleitet, bis die ösung fast klar erscheint, und die in ein anderes Gefäss jegossene Flüssigkeit nun mit Ammoniakgas vollständig attigt. Das so dargestellte neutrale pyroweins. Ammoniak st ein weißes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 228; im Ausz. Pharm, Centr. 1854. 106; J. pr. Chem. LXII, 54; Arch. ph. nat. XXV, 184.

Pyrowein- Pulver, welches sich in Wasser leicht, in kaltem Weingei= schwer löst und von kochendem Weingeist unter Entwick lung von Ammoniak und Bildung von saurem Salz zerset Schon bei geringer Erwärmung riecht es amm niakalisch, und bei 90 bis 100° wird es zu saurem Sal welches bis nahezu 140° ohne Veränderung erhitzt wes den kann.

> In einem Destillationsapparat erhitzt zerfliesst das sau Ammoniaksalz bei etwas über 140° unter Entwickelu ammoniakalischer Dämpse zu einem zähen Syrup, ze dann dunklere Färbung und Blasenbildung, bis es bei 150 ruhig fliesst. Der Rückstand zersetzt sich dann nur larn sam und kommt erst bei 260° ins Kochen; bei 276° halt sich der Kochpunkt eine Zeit lang constant und erst bei 2950 tritt rasche Zersetzung ein; in der Retorte bleibt ein glänzender kohliger Rückstand. Das Destillat besteht anfangs aus ammoniakalischem Wasser, das von einem beim Verdunsten auskrystallisirenden Körper begleitet ist; später geht eine alkalisch, dann eine sauer reagirende ölige Flüssigkeit über, die bei 0° oder beim Verdunsten erstarrt, und zuletzt ein neutrales, schon im Retortenhals erstarrendes Der während des ganzen Verlaufs der Operation auftretende krystallisirbare Körper (1) wird zur Reinigung mit Wasser durchfeuchtet, darin in der Wärme gelöst, durch Erkalten ausgeschieden und ausgepresst, und diese Operationen wiederholt, bis die gelbliche Färbung gans, der brenzliche Geruch fast ganz verschwunden ist; letzterer liess sich nur durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure ganz beseitigen. Die so gereinigte, von Arppe sis Bipyrotartramid (auch als Bipyrotartamid oder abgekü Bipyrtramid) bezeichnete Substanz ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_7NO_4$  (= NH<sub>4</sub>O, HO,  $C_{10}H_6O_6$  - 4 HO)

<sup>(1)</sup> Die Reindarstellung desselben wird erleichtert, wenn man bei dem Erhitzen des pyroweins. Ammoniaks die Temperatur auf etwa 150° erhält.

Dasselbe krystallisirt (wasserfrei) aus der Lösung in Was- Pyroweinser, Weingeist oder Aether in feinen glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroscop gewöhnlich rhombische Combinationen von 0 P.  $\infty$  P  $\infty$  .  $\infty$  P (mit Winkeln von 92° 30' und 87° 30') zeigten. Es hat einen kühlen, schwach bitteren und sauren Geschmack. Es schmilzt bei 66° zu einem Oel, das beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen. fettig anzufühlenden Masse erstarrt, verdampft schon bei 1000, kommt aber erst über 2800 ins Kochen (der Siede-Punkt ist nicht constant). Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Säuren und Alkalien; beim Kochen mit einem großen Ueberschuss concentrirter Kalilösung wird es unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von pyroweins. Kali zersetzt. Seine wässerige Lösung reagirt sauer; es verbindet sich nicht mit Ammoniak; bei dem Digeriren seiner wässerigen Lösung mit Bleioxyd löst sich dieses reichlich, und die alkalisch reagirende Lösung trocknet zu einer amorphen Masse ein, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung 2 C10H7NO4, 5 PbO, 5 HO ergab und dr ch Wasser nicht wieder vollständig gelöst wurde; mit Sil beroxyd liess es sich nicht verbinden.

H. Carlet (1) hat Untersuchungen über die Fettsäure Pettsäure. some geführt. Er fand die nach Bouis' Verfahren (2) aus Ricinusöl dargestellte Fettsäure mit der durch Destillation Fett erhaltenen vollkommen identisch, und bestätigte der die Zusammensetzung C20H18O8; den Schmelzpunkt Säure fand er bei 1270, das spec. Gew. der geschmolen Säure = 1,1317. Chlor wirkt auf die Fettsäure nur ter Mitwirkung des Sonnenlichts ein; es entstehen hierbei ei gelbe, bei gewöhnlicher Temperatur taigige Substitunsproducte C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>8</sub> und C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Bei Einwirng von Salpetersäure auf Fettsäure bildet sich Bernstein-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 128; Instit. 1853, 250; J. pharm. [3] XIV. 176; J. pr. Chem. LX, 181; Pharm. Centr. 1853, 669; Chem. 1853, 324. — (2) Jahresber. f. 1851, 444.

Pettsäure

Die Untersuchungen Carlet's über die fetts. Salz ergaben nichts Neues; er fand die sauren fetts. Salze, m Ausnahme des Ammoniaksalzes, leicht zersetzbar. Methyloxyd, 2 C2H3O, C20H16O6, erhielt er durch Lösen vo Fettsäure in concentrirter Schwefelsäure (was leicht ohn-Temperaturerhöhung vor sich geht) und allmäligen Zusavon Holzgeist unter stetem Unrühren und guter Abküll lung; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich der geb dete Aether ab, welcher durch Waschen und Umkrystal siren aus Alkohol gereinigt wird. Das fetts. Methylox schmilzt bei 25°,5 und erstarrt nadelförmig krystallinis im festen Zustand ist es specifisch schwerer, geschmolz specifisch leichter als Wasser; es riecht nur sehr schwac es siedet ohne Zersetzung bei 285°. Das fetts. Aethylox 2 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>90</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, ist über – 9° flüssig, specifisch leice ter als Wasser und siedet bei 308°. Carlet's Versuc mit Sebamid, dessen Umwandlung zu sebamins. Ammoni z bei Einwirkung von Wasser er constatirte, stimmten mit den en von Rowney (1) überein.

Campher-

Chautard (2) theilt mit, dass er in Gemeinschaft Dessaignes aus der Matricaria eine Campherart erhalten habe, welche die Polarisationsebene des Lichts nach limbs ablenkt, während der Campher der Laurineen dieselbe nach rechts dreht; im Uebrigen zeigten beide Campherart geleiche Eigenschaften. Die linksdrehende Campherart gebei Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure von allen Eigenschaften der gewöhnlichen, nur dass erstere die Polarisationsebene links, letztere rechts dreht. Beide Arten Camphersäure vereinigen sich zu einer neuen, auf das polarisirte Licht nicht einwirkenden Säure, die zu den beiden Camphersäuren in derselben Beziehung steht, wie die Traubensäure zur rechts- und zur linksdrehenden Weinsäure-

Jahresber. f. 1851, 450. — (2) Compt. rend. XXXVII, 166;
 Arch. ph. nat. XXIV, 88; J. pharm. [3] XXIV, 108; J. pr. Chem. LX,
 139; Pogg. Ann XC, 622; Pharm. Centr. 1858, 636.

Loir hat seine Untersuchung der Methyläthercamphersäure ausführlicher veröffentlicht (1). Diese Abhandlung fügt dem früher auszugsweise bekannt Gewordenen (2) nur einige Angaben über die Krystallform der Methyläthercamphersäure hinzu; hiernach herrschte an den bei langsammer Verdunstung der ätherischen Lösung entstandenen Krystallen ein rhombisches Prisma von 106°30' vor, mit abgestumpften schärferen Seitenkanten und Flächen einer secundären Pyramide an den Enden; bei den durch raschere Verdunstung der ätherischen Lösung entstandenen Krystallen trete das Prisma zurück und von den 8 Flächen der Pyramide kommen 4 als Sphenoid vorherrschend vor.

amphersäure.

Arppe (3) empfiehlt für die Darstellung der Pyro-Pyroschleimsäure, die durch Destillation der Schleimsäure erhaltene theerige Flüssigkeit auf dem Wasserbad einzutrocknen und den Rückstand aus einer Porcellanschale bei etwa 1400 mit. Anwendung der bekannten Vorrichtung zu sublimiren, welche Mohr für die Sublimation der Benzoësäure angegeben hat. Nach einigen Stunden hat sich die Pyroschleimsäure in dem Papierhute in Form blendendweißer, länglicher Krystallblätter verdichtet.

Thirault (4) hat seine Erfahrungen über die Dar-Milchasure. stellung des milchs. Eisenoxyduls veröffentlicht.

Nach einer Mittheilung Gregory's (5) unterscheidet Bensoteature.

sich benzoës. Kali, das durch Behandeln von Bittermandelöl
(rohem oder reinem Benzoylwasserstoff?) mit überschüssigem

weingeistigem Kali erhalten wurde, vom gewöhnlichen dadurch, dass ersteres sich sehr leicht in Weingeist löst und

aus dieser Lösung leicht und schön krystallisirt.

Die wasserfreie Angelicasäure  $C_{20}H_{14}O_6 = {C_{10}H_7O_3 \choose C_{10}H_7O_3}$  Angelicasäure Chiozza(6) in entsprechender Weise wie die wasser-

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 483. — (2) Jahresber. f. 1852, 46. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 238. — (4) J. pharm. [3] XXIII, 198. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 125. — (6) In der S. 440 Cef. Abhandl.

Angelica-

freie Valeriansäure (1); sie ist ein neutrales, selbst in eine Kältemischung nicht krystallisirendes Oel von eigenthütztlichem Geruch, welches durch Wasser nur sehr langszugt durch concentrirte Lösungen von Alkalien in der Wärzersch zu gewöhnlicher Angelicasäure wird. Aehnliche Eigenschaften hat die wasserfreie Angelicasäure-Benzoësäure  $C_{24}H_{12}O_6 = {C_{16}H_2O_3 \choose C_{14}H_3O_3}$ , welche Chiozza in derselber Weise wie die wasserfreie Valeriansäure-Benzoësäure (2) darstellte.

Nach einer Untersuchung Chiozza's (3) sind bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Römisch-Kamillenöl, wie man sie zum Zweck der Darstellung der Angelicasäure nach Gerhardt's Verfahren (4) einleitet, drei Phasen zu unterscheiden. Zuerst verbindet sich das Oel mit dem Kali zu einer gallertartigen röthlichen Masse, aus welcher das Oel sich auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ausscheidet. Bei fortgesetzter mäßiger Erwärmung tritt plötzlich von selbst rasche Temperaturerhöhung und Entwickelung von Wasserstoff ein; wird jetzt die Erwärmung unterbrochen, so geht die Einwirkung von selbst zu Ende, der im Oel neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthaltene Kohlenwasserstoff verflüchtigt sich und der Rückstand enthält angelicas. Kali. Fährt man aber fort zu erhitzen (und auch beim Erhitzen von reiner Angelicasäure mit überschüssigem Kalihydrat), so tritt eine reichlichere Entwickelung von Wasserstoffgas ein, und nach Beendigung derselben enthält der Rückstand essigs. und propions. Kali (5)-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 453. — (2) Vgl. daselbst. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 435; J. pr. Chem. LXI, 231; Ann. Ch. Pharm-LXXXVI, 261; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXVI, 701; Instit. 1853, 124; J. pr. Chem. LIX, 253; Chem. Gaz. 1853, 231. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 718. — (5) Die von Gerhardt (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719) nach Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Römisch-Kamillenöl erhaltene und für Valeriansäure gehaltene Säure wurde jetzt als eine mit etwas Essigsäure und Propionsäure verunreinigte Angelicasäure erkannt.

Diese Zersetzung der Angelicasäure durch Kalihydrat zu Angelicas Resignature und Propionsäure geht vor sich gemäß dem Schema:

 $C_{10}H_{4}O_{4} + 4 HO = C_{4}H_{4}O_{4} + C_{6}H_{6}O_{4} + 2 H_{5}$ ind Chiozza erinnert daran, dass von homologen Säuren lie Acrylsäure eben so zu Essigsäure und Ameisensäure nd die Oelsäure zu Essigsäure und Palmitinsäure zerstat wird:

 $C_4 \stackrel{\cdot}{H}_4 O_4 + 4 \stackrel{\cdot}{H}O = C_4 \stackrel{\cdot}{H}_4 O_4 + C_3 \stackrel{\cdot}{H}_3 O_4 + 2 \stackrel{\cdot}{H}_5 C_{34} \stackrel{\cdot}{H}_{14} O_4 + 4 \stackrel{\cdot}{H}O = C_4 \stackrel{\cdot}{H}_4 O_4 + C_{13} \stackrel{\cdot}{H}_{13} O_4 + 2 \stackrel{\cdot}{H}_5$ nd er vermuthet, dass Städeler's Damalursäure (1) 14H2 O4 eben so zu Essigsäure und Valeriansäure zerfalle.

Die Zimmtsäure giebt nach Chiozza bei Einwirkung zimmtellure. on Kali Essigsäure und Benzoësäure:

 $C_{19}H_{\bullet}O_{\bullet} + 4 HO = C_{\bullet}H_{\bullet}O_{\bullet} + C_{1\bullet}H_{\bullet}O_{\bullet} + 2 H_{\bullet}$ ind die Cumarsäure wahrscheinlich Essigsäure und Salicyl-

 $\begin{array}{c} \text{C}_{1_{1}}\text{H}_{5}\text{O}_{6} \ + \ 4 \ \text{HO} = \text{C}_{4}\text{H}_{4}\text{O}_{4} \ + \text{C}_{1_{4}}\text{H}_{5}\text{O}_{6} \ + \ 2 \ \text{H}. \\ \text{Wasserfr. Nitrozimmtsäure } \text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{N}_{2}\text{O}_{14} = \begin{cases} \text{C}_{18}\text{H}_{6}(\text{NO}_{4})\text{O}_{3} \\ \text{C}_{18}\text{H}_{6}(\text{NO}_{4})\text{O}_{3} \end{cases}, \\ \text{Nitrosimmtsaure } \text{Nitrosimtsaure } \text{Nitr$ 

erhielt Chiozza (2) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf nitrozimmts. Kali; sie ist nur wenig löslich in Aether; sie wird durch Alkohol leicht zu Nitrozimmtsäurether, durch wässeriges Ammoniak leicht zu Nitrocinnamid nitrozimmts. Ammoniak.

Das Nitrocinnamid C18 H8 N2 O6, durch Filtriren getrennt durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, weise kurze Nadeln, manchmal auch Körner und De Blättchen; es bildet sich auch, doch nur sehr langbei Einwirkung von Ammoniak auf den Nitrozimmte-Aether; bei 150° bräunt es sich, bei 155 bis 160° ulzt es, bei 260° kocht es unter Zersetzung; es ist in m Weingeist wenig, in Aether ziemlich löslich.

Kolbe (3) sprach in Beziehung auf die Bildung der Salicylekure. lsäure aus Anthranilsäure (der wahren Carbanilsäure, 458) durch salpetrige Säure (4) und ihre leichte Zer-

Jahresber. f. 1850, 580. - (2) In der S. 440 angef. Abhandl. -Ch. Pharm. LXXXVI, 148. — (4) Vgl. Jahresber f. 1852, 493. rericht f. 1853. 28

setzbarkeit zu Kohlensäure und Phenol die Ansicht audie Zusammensetzung derselben möge C<sub>19</sub>H<sub>5</sub>O 2 CO<sub>2</sub>, der Aetherkohlensäure analog, sein.

Kinogerhetoff.

Hennig (1) stellte über das officinelle, im Handel ostindische bezeichnete, seiner Ansicht nach richtiger africanisches zu benennende Gummi Kino Versuche welche nicht zu bestimmten Resultaten führten. Das unter. suchte Kino löste sich unvollständig in Wasser und in Weingeist, nicht in Aether; der weingeistige Auszug röthete das Lackmuspapier etwas deutlicher als der wässerige; keiner dieser Auszüge gab mit Kalkwasser oder weins. Antimonoxyd-Kali einen Niederschlag; der weingeistige Auszug wurde durch Alkalien gefällt, der wässerige nur durch kohlens. Ammoniak; der letztere gab mit Eisenchlorür tiefgrüne Färbung und dann Ausscheidung lauchgrüner Flocken, mit Eisenchlorid einen graugrünen, in's Gelbliche spielenden Niederschlag. Zur Abscheidung des adstringirenden Princips hält Hennig die von Gerding (2) angewendete Ausfällung durch Leimlösung für unvollkommen; im Widerspruch mit Gerding's Angaben fand Henni & auch, dass der Kinogerbstoff in wässeriger Lösung selbst durch längere Einwirkung von Sauerstoff nicht veränder werde, sondern die Oxydation sich auf die färbende Beimischung beschränke. Zur Reindarstellung des Kinogerbstoffs, welchen er als von der gewöhnlichen Gerbsäure nicht wesentlich abweichend betrachtet, fällte Hennig concertrirte weingeistige Kinotinctur tropfenweise mit basischessigs. Bleioxyd, bis von der gebildeten braunrothen Gallerte nur einige Tropfen reinen Wassers abliefen, ließ die Masse bei möglichst niedriger Temperatur so lange mit Wasser zusammen stehen, bis dieses sich zu färben anfingsdecantirte und filtrirte dann rasch, setzte dem Filtrat feuch-

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1853. 177. — (2) Jahresber. f. 1851, 422.

Bleioxydhydrat zu und trocknete die von der Flüssigkeit KI trennte Bleioxydverbindung in einem Strom von Wasseroffgas; der organische Theil derselben zeigte sich nahezu tsprechend der Formel C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> zusammengesetzt. Einer leioxydverbindung, die durch Fällung eines zweiten Ausigs mit einfach-essigs. Bleioxyd erhalten wurde, giebt ennig die Formel PbO, C18H18O10. Die den Gerbstoff dem Gummi Kino begleitende rothe Substanz glaubte ennig an Bleioxyd gebunden zu erhalten, wenn er dem ässerigen Auszug des Gummi Kino, der bei längerem ehen ein feines orangefarbenes Pulver absetzt, nachher eioxydhydrat bis nahe zur Entfärbung der Flüssigkeit ter Umschütteln zusetze; für die dadurch abgeschiedene sanische Substanz berechnet er die Formel C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>O<sub>10</sub> und eichnet sie als Kinosäure. Dann finde sich im Kino noch Körper, welchen Hennig als eine Pectinsubstanz behtet, ferner Ulminsäure, und etwa 2 pC. unorganische

Stanzen (Asche).

Wittstein (1) erhielt aus chinesischen Galläpfeln, die Gallussähre. wert mit Wasser befeuchtet 6 Wochen lang an einem sig warmen Orte gestanden hatten, nur wenig Gallus-'e (kaum 17 pC.), mehr aber (fast 50 pC.), wenn er 1/8 öhnliche Galläpfel oder Bierhefe zusetzte. Er glaubt, es den chinesischen Galläpfeln an einem Ferment fehle, es die aus Gallussäure und Zucker gepaarte Gerbsäure zŁ

. Pauli (2) fand unter Pettenkofer's Leitung, Pyrogallus-1 rohem Holzessig erhebliche Mengen Pyrogallusinthalten sind. - Zur Darstellung von Pyrogallusmpfiehlt H. Grüneberg (3), chinesische Galläpfel zerstampft zweimal mit Wasser auszukochen und essen, und den Abdampfrückstand des Extracts in

rteljahrsschr. pr. Pharm. II, 72; Pharm. J. Trans. XII, 444. Ch. Pharm. LXXXVII, 256. - (8) J. pr. Chem. LX, 479; эт. f. 1850, 586.

Portionen von ½ Pfund in einer flachen Schale mit eine in schiefer Richtung eingesetzten Thermometer, übergebuz dener Gaze und aufgebundenem Papierhut im Sandbad be 190 bis 200° der Sublimation zu unterwerfen. Aus de chinesischen Galläpfeln erhielt er auf diese Art 4 pC Pyrogallussäure.

Ameisen-

D. Campbell (1) giebt an, etwas Ameisensäure = mehreren menschlichen Secreten, namentlich in Erbrochene und in Harn, und auch in Blut gefunden zu haben.

Essigsäure.

Rammelsberg (2) hat die Krystallform mehrere An den monoklinometrische essigs. Salze untersucht. Krystallen des essigs. Baryts BaO, C4H3O3 + 3 HO beol achtete er die Flächen  $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot 0 P \cdot + P \cdot + P \infty$ Verhältnis der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zu Hauptaxe = 1:2,1362:1,2222, Winkel der beiden letz teren Axen =  $66^{\circ}33'$ ;  $\infty P : \infty P$  im orthodiagonale Hauptschnitt =  $125^{\circ}56'$ ,  $0 P: \infty P = 100^{\circ}25'$ ,  $+ P \infty : \infty P = 100^{\circ}25'$ =  $100^{\circ}45'$ , +  $P\infty:0P = 145^{\circ}48'$ ; die Krystalle sind spalt bar nach 0P, weniger nach  $\infty P \infty$ , sie sind prismatisc ausgebildet in der Richtung der Orthodiagonale. - D gleichfalls in der Richtung der Orthodiagonale ausgebildet monoklinometrischen Krystalle von essigs. Bleioxyd Pł  $C_4H_3O_3 + 3$  HO zeigten außer  $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot 0 P \approx$ + P∞; für sie giebt er das Verhältnis der Orthodiago zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1:2,1791:2,4 den Winkel zwischen den beiden letzteren = 70°  $\infty P : \infty P$  im orthodiagonalen Hauptschnitt = 15  $0P:\infty P = 98^{\circ}33', +P\infty:\infty P\infty = 130^{\circ}20', +P\infty$ = 119°52'. - In derselben Richtung prismatisch a dehnt erscheinen die monoklinometrischen Krystalle essigs. Zinkoxyds ZnO. C4H3O3 + 3 HO, mit den F  $0 P \cdot \infty P \infty \cdot \infty P \cdot + 2 P \infty \cdot + P \cdot + \frac{1}{3} P$ hältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur!

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 310; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 25 Chem. Gaz. 1854, 52. — (2) Pogg. Ann. XC, 25.

axe nach Brooke's früheren Messungen, mit welchen die Essignsture. von Rammelsberg sehr nahe übereinstimmen, = 1: 2,0683: 1,8136, Winkel der beiden letzteren Axen = 46°28'; die Krystalle bilden häufig Zwillinge mit der Zusammensetzungsfläche O P. - Essigs. Nickeloxydul NiO, C, H,O, + 4 HO bildet kleine monoklinometrische Krystalle, welche etwa die 6fache Menge Wasser von mittlerer Temperatur zur Auflösung erfordern, mit den Flächen ∞ P.OP. - P. (P∞): Verhältnis der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1:0,7216:0,4143, Winkel der beiden letzteren Axen =  $86^{\circ}35'$ ;  $\infty P : \infty P$  im orthodiagonalen **Hauptschnitt** =  $71^{\circ}32'$ ,  $-P:-P=139^{\circ}36'$ ,  $0P:\infty P$ = 92°56′, 0 P :  $(P\infty) = 157°32′$ . Mit letzterem Salze ist das essigs. Kobaltoxydul CoO, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 4 HO isomorph, doch herrscht bei diesem 0 P mehr vor, als bei dem vorigen Salz, (P∞) wurde daran nicht beobachtet, hingegen  $\infty P_{\infty}$ ; das Axenverhältnifs ist bei dem Kobaltsalz = 1: 0,7196: 0,4030, der Winkel der schief geneigten Axen 85°19';  $\infty P : \infty P$  im orthodiagonalen Hauptschnitt = 71°18',  $-P: -P = 140^{\circ}4', 0 P: \infty P = 93^{\circ}48';$  Zwillingskrystalle zeigen sich mit der Zusammensetzungsfläche  $\infty$  P  $\infty$ . - Essigs. Manganoxydul bildet luftbeständige, leichtlösliche, blassrothe rhombische Krystalle MnO, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 4 HO mit den Flächen P. 0 P. ∞P∞; für P ist das Verhältcler Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,511:1:1,3095, und clie Neigung der Flächen in den Endkanten = 141°40' 65°28', in den Seitenkanten 129°6'; die Krystalle sind tafel formig durch das Vorherrschen von  $\infty \check{P} \infty$ , und nach der letztern Fläche vollkommen spaltbar.

An den Krystallen des Aldehyd-Ammoniaks beobachtete Rammelsberg (1) außer dem Hauptrhomboëder Rauch das Rhomboëder — ½ R, am ersteren den Endkantenwink el 85°16' (wonach die Hauptaxe = 1,3949), und Spaltbark eit nach R.

(1) Pogg. Ann. XC, 89.

Aldebyd.

Die Krystalle des Aldehyd-Ammoniaks werden bekam lich an der Luft und im Licht braun und schmierig, u zuweilen unter dem Aethergemische, in dem sie sich get det hatten, nach einiger Zeit zu einem klaren braun Liquidum. Bei der Destillation einer solchen Masse rüberschüssigem Aetzbaryt erhielt Aderholdt, wie Wöler (1) mittheilt, viel Ammoniak und eine geringe Men einer eigenthümlich riechenden flüchtigen Substanz als Istillat, und im Rückstand war viel ameisens. Baryt enthalt Wöhler hebt noch hervor, dass farblose Krystalle v Aldehyd-Ammoniak nicht durch concentrirte Aetzkalilösu zersetzt werden.

Propionsäure (Metacetonsäure).

Winckler (2) giebt an, aus dem Destillat einer gringen Sorte 1851 er Bergsträßer Weins Propionsäuerhalten zu haben.

Wrightson (3) hat mehrere Verbindungen der Pr pionsäure untersucht. - Propions. Kalk, durch Neutralisir wässeriger Propionsäure mit kohlens. Kalk erhalten, kr stallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in büsch förmig vereinigten langen Prismen, die an der Luft unve ändert bleiben und noch nach dem Trocknen über Schw felsäure CaO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> + HO sind (das Wasser entweic bei 100°). Propions. Kupferoxyd, in derselben Art erhalte ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in grün Octaëdern, die über Schwefelsäure getrocknet CuO, C. H. + HO sind (das Wasser entweicht bei 100°). aus der wässerigen Lösung in großen Prismen krystal sirende propions. Baryt ist über Schwefelsäure getrockt BaO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> + HO und wird erst bei 100° wasserfr Propions. Amyloxyd C10H11O, C6H5O3, durch Destillation äquivalenter Mengen von amylätherschwefels. und propioi Kali erhalten, ist eine farblose, nach Ananas riechende, t

Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 375; Pharm. Centr. 1853, 928.
 Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 209. — (3) In der S. 391 angef. Abhan

etwa 155° siedende Flüssigkeit, wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und in Aether löslich.

Bertram (1) empfiehlt, die bei der Bereitung des Butterekure.

milchs. Eisenoxyduls nach Wöhler's (2) Verfahren (Digeriren von Eisenfeile mit saurer Milch unter Zusatz von Milchzucker) nach der Abscheidung dieses Präparats bleibende Flüssigkeit zur Darstellung von Buttersäure zu verwenden, indem man sie mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gemischt einige Wochen an einem warmen Orte stehen läst und dann die Buttersäure durch Destilliren der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren des Destillats mit kohlens. Natron, Eindampfen und abermaliges Destilliren des Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure' abscheidet.

Valorian-

Zur Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl empfiehlt H. Grüneberg (3), 23/4 Pfund chroms. Kali in einer Retorte mit 41/2 Pfund heißem Wasser zu übergießen, und in dünnem Strahle ein erkaltetes Gemisch aus 1 Pfund Fuselöl und 4 Pfund Schwefelsäure, verdünnt mit 2 Pfund Wasser, zufließen zu lassen; er destillirt 1 mal, und rechnet auf eine Ausbeute von 18 Loth öliger Valeriansäure.

Gibbs (4) hat einige Versuche über das Kakodyl der Valeriansäure mitgetheilt. Bei der Destillation von valerians. Kali mit einem gleichen Gewicht arseniger Säure ging eine schwere ölige, schwach gelbliche, durchdringend unangenehm nach Knoblauch riechende, an der Luft stark rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit über, die mit Quecksilberchloridlösung einen dicken weißen Niederschlag gab (an der Stelle des knoblauchartigen Geruchs trat hierbei ein aromatischer, an den des valerians. Amyloxyds erinnernder auf), in Wasser löslich war, Quecksilberoxyd zu Metall zu reduciren schien, und bei längerem

<sup>(1)</sup> Zeitschr. Pharm. 1858, 48. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 149; Berzelius' Jahresber. XXIV, 218. — (3) J. pr. Chem. LX, 169. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 118; Chem. Gaz. 1853, 125; Ann. Ch. Pharm. LXXVI. 222.

Aufbewahren in einem unvollkommen verschlossene fässe zu einer Masse großer glänzender harter viers Prismen wurde, welche fast farblos und ausgepresst glos waren, sauer reagirten, sich in Wasser lösten und Silberoxyd vollständig zersetzt wurden.

Capronsaure.

Chiozza (1) erhielt die wasserfreie Capronsäure  $C_{34}$  =  ${C_{12}H_{11}O_3 \atop C_{12}H_{11}O_3}$  durch die Einwirkung von Phosphochlorid auf caprons. Baryt. Nach der Trennung von phosphors. Baryt und Chlorbaryum mittelst Aether von der sich stets in geringer Menge bildenden wasstigen (gewöhnlichen) Capronsäure mittelst kohlens. N

bleibt die wasserfreie Capronsaure mittelst koniens. Nie bleibt die wasserfreie Capronsaure beim Verdampfen ätherischen Lösung als ein farbloses, der wasser Caprylsäure (2) sehr ähnliches Oel zurück, welch reinen Zustande nicht unangenehm riecht, aber an fe Luft bald den Geruch der wasserhaltigen Säure an

Caprons. Magnesia krystallisirt nach Wrightse in kleinen büschelförmig gruppirten Nadeln, und s nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1 Aeq. ser zurückzuhalten.

Stearinskure.

Rowney (4) untersuchte das bei Destillatio Stearinsäure mit Kalk sich bildende feste Zersetzun duct. Er destillirte käufliche Stearinsäure mit ihrem Gewicht an Kalk, und reinigte die beim Erkalte Destillats sich ausscheidenden Krystalle durch wieder Schmelzen, Mischen mit Aether und Auspressen der Erkalten sich Abscheidenden, dann noch durch wholtes Umkrystallisiren aus Aether. Die gereinigte

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 630; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI J. pr. Chem. LIX, 63; Pharm Centr. 1853, 301; ausführlicher, men mit Chiozza's früheren Untersuchungen über wasserfreie Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 196. — (2) Jahresber. f. 1852, (3) In der S. 391 angef. Abhandl. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VI, Ausz. J. pr. Chem. LIX, 493; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 286 ch. phys. [3] XXXIX, 490.

stanz schmolz bei 76° und erstarrte bei 72° krystallinisch. Stearinsaure. Nuch Schmelzpunkt und Zusammensetzung stimmte sie mit den von Bussy (1), Redtenbacher (2) und Varrentrapp (3) durch Destillation der Stearinsäure oder der Margarinsäure mit Kalk erhaltenen festen Producten überein; Rowney drückt ihre Zusammensetzung, mit Rücksicht auf die des Brom-Substitutionsproducts, durch C26H28O aus, und bezeichnet die Substanz als Stearen. - Jod wirkt auf diese Substanz selbst beim Schmelzen nicht ein. Bei Zusatz von Brom zu der geschmolzenen Substanz wird Bromwasserstoff frei und eine rothe ölige Flüssigkeit bildet sich, die unter Wasser krystallinisch erstarrt; letztere gab nach dem Auswaschen mit verdünntem wässerigem Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether Büschel von mikroscopischen quadratischen Blättchen, die bei 43 bis 45° schmolzen und deren Zusammensetzung am besten der Formel C28H27BrO entsprach.

Wetherill (4) fand in neutral reagirendem Fuselöl, Fette Sánren welches bei der Rectification von theils aus Korn, theils aus Mais dargestelltem Weingeist zurückgeblieben war, Essigsäure und Caprylsäure, weniger bestimmt auch Ameisensäure, Capronsäure und Oenanthylsäure; ferner außer etwas Weingeist noch Amylalkohol, aber keinen Butylalkohol. — Fehling (5) fand im Fuselöl von Weingeist aus Runkelrübenmelasse verschiedene freie flüchtige fette Säuren (Caprinsäure, Caprylsäure u. a.) und ein neutrales Fett, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der Formel Cas H<sub>21</sub>O<sub>4</sub> oder C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> entsprach, und welches bei dem

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [2] LIII, 398; Berzelius' Jahresber. XIV, 353.

(2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 58; Berzelius' Jahresber. XXI, 294. —

Ann. Ch. Pharm. XXXV, 80; Berzelius' Jahresber. XXI, 294. —

Chem. Gaz. 1858, 281; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 202. — (5) Aus

Bericht über die 29. Versammlung (1852) deutscher Naturforscher und

Letzte in Dingl. pol. J. CXXX, 77; J. pharm. [3] XXV, 74.

Erhitzen Acroleingeruch entwickelte und bei dem Verseise mit Kali reine Caprinsäure gab.

Fette Saure im Erdnufeöl.

Gössmann (1) untersuchte die im Erdnussöl, welch aus den Früchten der Arachis hypogaea L. dargestellt wir enthaltene Säure. Das aus der Natronseife abgeschieder Säuregemenge wurde zur Entfernung flüssiger fetter Säure mit dem 5- bis 6 fachen Volum kalten Weingeists maceri und der ungelöste Theil ausgepresst. Der letztere wurc dann in Weingeist gelöst, und die bis fast zum Siede erhitzte Lösung mit so viel Essigsäure versetzt, das b Zusatz von überschüssigem weingeistigem einfach-essig Bleioxyd in der Hitze keine Fällung eintrat. dem Erkalten und 48 stündigem Stehen ausgeschiedene Krystalle wurden von der Flüssigkeit (2) getrennt und m Weingeist und Salzsäure zersetzt; nach Abfiltriren de Chlorbleis und Verdampfen eines Theils des Weingeis wurden die entstandenen Aether der fetten Säuren durc Kochen mit Natronlauge zersetzt und nach vollständige Verjagung des Weingeists die neu entstandene Natronsei wieder mit Salzsäure zerlegt. Die hierbei abgeschieder Mischung fetter Säuren wurde in Weingeist gelöst und d Lösung fractionirt mittelst weingeistiger essigs. Magnes gefällt. In den zuerst gefällten Portionen war eine Säm enthalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den con stanten Schmelzpunkt 74,5 bis 75° zeigte und von Göf: mann als Arachinsäure bezeichnet wird. Diese Säure kry stallisirt in sehr kleinen glänzenden Blättchen, schmilzt b 75°, erstarrt bei 73°,5 mit strahligem Gefüge, löst sich m sehr wenig in gewöhnlichem kaltem Weingeist, schwer i kaltem, leicht in heißem wasserfreiem Weingeist, seh leicht in Aether; ihre Zusammensetzung entsprach a

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 185 50; J. pr. Chem. LXI, 236; J. pharm. [3] XXV, 158. — (2) Die der letzteren noch enthaltenen Bleisalze fetter Säuren wurden mitte-Ammoniak ausgefällt. Die darin enthaltenen Säuren hat Gössmatz noch nicht genauer untersucht.

nächsten der Formel C40H40O4, und Gössmann vermuthet, rette Saure dass diese Säure mit Heintz' Butinsäure (vgl. S. 448) identisch sein möge. Der Aether dieser Säure, durch Sättigen der weingeistigen Lösung der Sture mit salz. Gas bei 80° bis 90° und Abscheiden mit Wasser dargestellt und durch Lösen in Weingeist, Behandeln der Lösung mit verdünntem wässerigem kohlens. Natron, Abscheiden mit Wasser und Wiederholen dieser Operationen von freier Säure befreit, ist eine durchscheinende, etwas zähe krystallinische Masse und ergab möglichst gereinigt den Schmelzpunkt 50° und eine der Formel C44H44O4 entsprechende Zusammensetzung.

Websky (1) hat Untersuchungen über das Rapsöl Fotto Saures und zwei daraus dargestellte fette Säuren veröffentlicht. Er hält es für wahrscheinlich, dass die Angabe, das Oel der Samen von Brassica napus enthalte Margarin und Olein, lediglich auf einer Annahme beruhe. Das aus reinem Samen ausgepresste Oel fand Websky in den oberen Schichten grünlichgelb, in den unteren goldgelb, eigenthümlich riechend, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich; bei 200° färbte es sich grüngelb, bei etwa 350° begann es unter Zersetzung zu kochen; bei 0° gestand es allmälig zu einer butterartigen Masse, die bei 5 bis 6º wieder schmolz. Der grüngelbe Farbstoff des Oels scheint in Wasser löslich zu sein und mit Bleioxyd eine unlösliche Verbindung einzugehen. — Das Rapsöl enthält Glycerin und mehrere Säuren; aus der Bleiseife desselben zieht Aether, aus der Natronseife Weingeist das Salz einer leichter schmelzbaren Säure aus, während das Salz einer schwerer schmelzbaren zurückbleibt. Doch ließen sich so nicht reine Salze erhalten. Als die aus der Natronseife durch Salzsäure abgeschiedene fette Säure, nach vollständigem Auswaschen der Salzsäure, in einem gleichen Volum Weingeist von 0,835 spec. Gew. gelöst und die Lösung in Eis abgekühlt

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 449; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 808.

Fette Szuren wurde, erfüllte sie sich bei 50 mit Krystallen, die durch im Rapsől. Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden. Websky bezeichnet dieselben als Brassinsäure. Dieselbe ist weifs, geschmack- und geruchlos, bei 32 bis 33° schmelzend und nahe unter dieser Temperatur mit glänzender Oberfläche und innen großblätterig krystallinisch erstarrend, unlöslich in Wasser, über ihrem Schmelzpunkt nach jedem Verhältnis löslich in Weingeist (beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt die Säure in strahlenförmig um einen Mittelpunkt gruppirten Nadeln) und in Aether (beim Erkalten scheidet sich die Säure talgartig ab); sie röthet geschmolzen und in der weingeistigen Lösung das Lackmuspapier. Längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, färbt sie sich etwas gelblich und ihr Schmelzpunkt wird niedriger; nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° verliert sie allmälig die Fähigkeit zu krystallisiren. freie Säure hält Websky für C45H43O4, ihr Natronsalz für NaO, C45H42O3 (bei den Versuchen, ein reines Bleioxydsalz darzustellen, veränderte sich die Säure). Eine isomerische Modification der Brassinsäure erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe, oder durch Behandeln von Rapsöl mit salpetriger Säure, Verseifen desselben, Abscheiden der Säure aus der Seife und wiederholtes Umkrystallisiren derselben; diese Modification ist weiß, geruch- und geschmacklos, scheidet sich aus der weingeistigen Lösung talgartig ab, schmilzt bei 59 bis 60° und erstarrt bei 58 bis 59° zu einer aus feinen, dendritenförmig gruppirten Nadeln bestehenden Masse, und verliert bei längerem Erhitzen auf 120° unter bräunlicher Färbung ihre Fähigkeit zu krystallisiren. - Die von der Brassinsäure getrennte flüssige fette Säure ist nach Websky verschieden von der gewöhnlichen Oelsäure; sie bräunte sich an der Luft, roch ranzig, zeigte bei 0° nur schwache Spuren von Krystallisation, wurde beim Einleiten von salpetriger Säure fest, liefs aber unter den Destillationsproducten keine Fettsäure erkennen.

Städeler (1) hält es für wahrscheinlich, dass Webs-Fette Sauren ky's Brassinsäure mit Darby's Erucasäure (2) C<sub>44</sub>II<sub>42</sub>O<sub>4</sub> identisch sei und in die Reihe der Säuren C<sub>n</sub>H<sub>n-2</sub>O<sub>4</sub> gehöre. Die flüssige Säure des Rapsöls sei auch wohl mit der flüssigen Säure des fetten Senföls identisch, deren Barytsalz nach Darby BaO, C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, nach Städeler's Vermuthung BaO, C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub> + HO oder auch vielleicht BaO, C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub> + 2 HO ist.

Heintz (3) hat den Rindstalg untersucht. Für das Pette Bauren daraus dargestellte Stearin (erhalten durch Eingießen des geschmolzenen Fetts in warmen Aether, Auspressen des nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Stearins, und öfteres Wiederholen dieser Operationen), welches bei 60,7 bis 610,2 schmolz, fand er dieselbe Zusammensetzung (76,4 bis 76,6 pC. Kohlenstoff und 12,3 bis 12,6 pC. Wasserstoff), wie für das aus Hammeltalg dargestellte (4). - Den flüssigen Theil der fetten Säuren des Rindtalgs, welcher vorzugsweise in dem in Aether löslichen Theile des Bleisalzes der leichter in Alkohol löslichen fetten Säuren enthalten ist, fand Heintz wesentlich aus Oelsäure bestehend, begleitet von einer geringen Menge einer anderen Säure niedrigerem Atomgewicht; bei Behandlung des mit diesem Säuregemenge dargestellten Barytsalzes mit Aether blieb reiner ölsaurer Baryt BaO, C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub> ungelöst, während der Aether ein Barytsalz auflöste, das bei wiederholtem Fällen der ätherischen Lösung mittelst wenig Alkohol erst klebrig, dann flockig ausgeschieden wurde und in letzterem Zustand, bei 110° getrocknet, 45,6 pC. Kohlenstoff, 6,4 Wasserstoff und 33,4 Baryt ergab; der abweichenden Zusammensetzung ungeachtet hält Heintz die im Rindstalg neben

<sup>811 - (1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 133; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, - (2) Jahresber. f. 1849, 347. — (3) Pogg Ann. LXXXIX, 579; Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 295. — (4) Heintz' Analyse letzteren Stearins vgl. Jahresber. f. 1851, 447. Duffy's Untersungen über die gleiche Zusammensetzung des aus Hammeltalg und Rindstalg dargestellten Stearins vgl. Jahresber. f. 1852, 513.

Fette Bauren Oelsäure enthaltene flüssige Säure von der im Hammeltal enthaltenen (1) entsprechenden nicht für wesentlich ver schieden, aber das aus dem Rindstalg dargestellte Baryt salz für die reiner erhaltene Verbindung derselben. - De festen Theil der fetten Säuren des Rindstalgs fand Heints wie den entsprechenden der Säuren des Hammeltags, au Stearinsäure und Palmitinsäure bestehend; nur schien in Rindstalg die Menge der Palmitinsäure gegen die der Stea rinsäure etwas größer zu sein. Für die aus dem Rindstal erhaltene Stearinsäure bestätigte Heintz den Schmelzpunk 69 bis 69°,2 und die Zusammensetzung C36H36O4, für di Palmitinsäure den Schmelzpunkt 62° und die Zusammen setzung  $C_{32}H_{32}O_4$ .

> Heintz untersuchte noch folgende Salze der Palmitin säure, welche er alle der Formel RO, C32H31O3 entspre chend zusammengesetzt fand, und deren Darstellung nach den von ihm für die Verbindungen der Stearinsäure ange wendeten Verfahrungsweisen (2) geschah : das Natronsal (es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als gallert artige Masse ab, die bei längerer Einwirkung einer hin reichenden Menge Alkohol zu blätterigen Krystallen wird) das Magnesiasalz (einen schneeweißen lockeren krystalli nischen Niederschlag, welcher sich beim Erkalten de Lösung in kochendem Alkohol fast vollständig in mikro scopischen rechtwinkeligen Blättchen wieder abscheidet, un bei etwa 120° schmilzt), das Barytsalz (ein perlmutterglän zendes weisses krystallinisches Pulver, welches bei der Erhitzen sich vor dem Schmelzen zersetzt), das Bleisal (ein schneeweißes Pulver, welches zwischen 110 und 120 schmilzt und beim Erkalten zu einer weißen unkrystalli nischen Masse erstarrt), das Kupferoxydsalz (ein hell-grün lichblaues, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Salz das bei vorsichtigem Erhitzen zu einer grünen Flüssigkei schmilzt, wenig stärker erhitzt sich aber zersetzt), das Sil

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresher. f. 1852, 515. — (2) Jahresher. f. 1852, 516 f.

bersalz (ein amorphes weises, sich im Tageslicht nicht schwärzendes Pulver) und die Aethyloxydverbindung (sie schmilzt bei 24°,2, erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch, scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung bei 5 bis 10° in langen flachen Nadeln ab).

Unter den nicht flüchtigen Säuren der Butter hatte Fette Säuren. C. Bromeis (1) die feste Säure als Margarinsäure und die flüssige als eine von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Butterölsäure betrachtet. Heintz (2), welcher die Margarinsäure als eine Mischung von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt hatte (3), betrachtete demgemäß beide letzteren Säuren als Bestandtheile der in der Butter enthaltenen fetten Säuren, und durch fractionirte Fällung der heißen alkoholischen Lösung mittelst essigs. Magnesia und Umkrystallisiren stellte er aus von Bromeis selbst bereiteter s. g. Margarinsäure Stearinsäure und Palmitinsäure dar.

Bei der vollständigeren Untersuchung der aus der Butter zu erhaltenden nicht flüchtigen fetten Säuren fand Heintz Folgendes. Aus der verseiften Butter wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen bis zum vollständigen Verjagen der flüchtigen Säuren eine fast feste fette Masse und eine glycerinhaltige Flüssigkeit erhalten. Die Masse der fetten Säuren wurde in wenig Alkohol gelöst, das bei dem Erkalten sich Ausscheidende ausgeprefst, und diese Operationen mehrmals wiederholt. Was im Alkohol gelöst blieb, wurde durch Sättigen der Lösung mit Ammoniak und Zusatz von essigs. Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auskochen mit Wasser und Trocknen in viel Aether zertheilt und das Ungelöste ausgeprefst. Die ätherische Lösung wurde mittelst Salzsäure zersetzt, aus der oben aufschwimmenden ätherischen Lösung der Oelsäure

Ann. Ch. Pharm. XLII, 46; Berzelius' Jahresber. XXIII, 650. —
 Pogg. Ann. XC, 137; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 503; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 300; J. pr. Chem. LX, 301; Pharm. Centr. 1853, 692; Chem. Gaz. 1853, 441; Instit. 1854, 32; J. pharm. [3] XXV, 71. — (3) Jahresber. f. 1852, 518.

Ammoniak versetzt und mit Chlorbaryum gefällt. Aus dem so erhaltenen, mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschenen, dann getrockneten öls. Baryt zog Aether nur eine sehr kleine Menge eines anderen Barytsalzes aus; das rückständige Salz gab nach noch weiterer Reinigung durch Zerlegung, Binden der Säure an Bleioxyd, Zerlegen des Blei

salzes, Binden der Säure an Baryt und Umkrystallisiren de Barytsalzes aus der Lösung in siedendem Alkohol die Barytverbindung der gewöhnlichen Oelsäure BaO, C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O wonach die Butterölsäure als eine von der gewöhnliche

Oelsäure verschiedene Säure nicht existirt.

Die festen fetten Säuren aus der Butter suchte Heintdurch oft wiederholte fractionirte Fällungen, namentlic- L mit essigs. Magnesia, und Umkrystallisiren zu trennen. dem aus der heißen alkoholischen Lösung durch essig Magnesia zuerst gefällten Niederschlag fand er neben Sterinsaure noch eine andere, als Butinsaure bezeichnete Sauvon höherem Atomgewicht, für welche er die Form C40II40O4 für wahrscheinlich hält; ferner fand er Palmitisäure (diese herrscht unter den festen fetten Säuren de Butter vor), und in dem in Alkohol löslichsten, durch essig = Magnesia schwieriger fällbaren Theil eine Säure, die er ans identisch mit der Myristinsüure C28 H28 O4 betrachtet. - Er macht noch darauf aufmerksam, dass die Anzahl der Kollenstoffatome in diesen vier Säuren durch 4 theilbar ist up dasselbe für die aus der Butter darstellbaren flüchtige= Säuren der Fall ist; er glaubt, dass dies allgemein für die `bei Verseifung von Fetten auftretenden Säuren gelte, urz d vermuthet, die von ihm bei der Untersuchung des Wall 1raths (1) als Cetinsäure C30 II30 O4 und Cocinsäure C26 H26 beschriebenen Säuren, bei welchen dies nicht zutrifft, möc ten Gemenge gewesen sein.

<sup>(1)</sup> Jahresber, f. 1852, 505.

Gössmann (1) hat das Cantharidenfett untersucht, Sauren des welches als Rückstand von dem ätherischen Auszug der Canthariden erhalten worden war. Das stark nach Canthariden riechende grüne Fett zeigte Butterconsistenz und reagirte sauer; bei wiederholtem Digeriren desselben mit Wasser von 60 bis 70° nahm das Wasser gelbe Färbung, bitteren Geschmack und saure Reaction an. Das gereinigte Fett schmolz bei 34 und erstarrte bei 32°, es reagirte immer noch sauer, löste sich in 3 bis 4 Th. kalten Aethers, in 5 bis 6 Th. siedenden 85 procentigen Weingeists, wurde schon in der Kälte durch Aetzkali und in der Wärme durch kohlens. Natron verseift. Gößmann betrachtete es als eine saure Verbindung von Lipyloxyd mit Margarinsäure and Oelsäure; eine flüchtige Säure liefs sich nicht darin mit Bestimmtheit nachweisen. Die Margarinsäure und die Oelsäure wurden aus dem Säuregemische, welches durch Zerlegung der Natronseife des Cantharidenfetts erhalten worden war, durch Krystallisiren, durch Behandeln des Natron- und des Kalksalzes mit Aether, endlich auch nach dem von Heintz (2) empfohlenen Verfahren durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd getrennt; es wurde so eine nach dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung als Margarinsäure betrachtete Säure erhalten, und Oelsäure, deren Barytsalz die Zusammensetzung BaO, C36H33O3 ergab. Andere Säuren ließen sich in dem Cantharidenfett nicht auffinden. - Später fand Gössmann (3) auf Veranlassung von Heintz, welcher die Margarinsäure als ein Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure betrachtet (4), das nach dem von Letzterem später empfohlenen Verfahren der fractionirten Fällung mit essigs. Magnesia sich die als Margarinsäure betrachtete feste fette Säure des Cantharidenfetts wirklich in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegen liefs.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 317; im Ausz. Pharm. Centr. 1864, (2) Jahresber. f. 1851, 689. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 128. — (4) Jahresber, f. 1852, 518.

L'eber die Zusammenger Fette und fetten

J. J. Pohl (1) hat die bisherigen Angaben üb setsung cini- Zusammensetzung einiger Fette discutirt und die fr Analysen zu dem Ende gleichmässig nach den neue für die Elemente der Fette angenommenen Atomgew umgerechnet. Die Schlussfolgerungen, zu welchen so kommt, sind : dem Glycerin sei die Formel C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> größerer Wahrscheinlichkeit beizulegen, als C. H. O.; d mitinsäure entspreche die Formel C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, nicht C<sub>32</sub>l das japanische Wachs sei neutrales palmitins. Glyc C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>; die Myristinsäure sei nicht C<sub>28</sub> sondern C27 H27O4 oder C26 H26O4; die Laurostearinsäi wirklich C24H24O4 und das Laurostearin saures lau rins. Glycyloxyd C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 2 C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>. Das bisher suchte Stearin sei stets ein Gemenge gewesen; die Palmitonsäure sei als ein Gemenge von Palmitinsäu Zersetzungsproducten derselben zu betrachten. Die garinsäure betrachtet Pohl mit Heintz als ein Ge von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Fette und fette

J. Lefort (2) hat im Anschluss an seine fr Untersuchungen (3) über die Einwirkung des Chlor des Broms auf fette Körper folgende Angaben mitg Das Chlor und das Brom wirken leicht auf das Stear Margarin und das Olein ein, während das Jod den nur wenig Wasserstoff entzieht. Die entstehenden \ dungen - dargestellt wie in Lefort's früherer Mittl angegeben wurde - sind specifisch schwerer als W die aus Stearin und Chlor oder Brom entstehende bindungen (nach Lefort C76H66Cl4O8 und C76H66 wie auch die aus Margarin entstehenden sind weich leichter schmelzbar als reines Stearin und Margari aus Olein und Chlor oder Brom entstehenden sind hin

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 485; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, (2) Compt. rend. XXXVII, 28; Instit. 1858, 235; J. pr. Che 179; Pharm. Centr. 1853, 491; ausführlicher J. pharm. [3] XXI - (3) Jahresber. f. 1852, 523.

von dickerer Consistenz als ersteres. - Auf die fetten Einwirkung Säuren wirkt nach Lefort das Jod nicht ein. Chlor und und Brom auf Fette und Brom werden von Stearinsäure und Margarinsäure nur in fette Säuren. geringer Menge aufgenommen, ohne dass sich Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bilden. Die Oelsäure werde indefs bei Behandlung mit Chlor in der früher angegebenen Weise zu C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körper von brauner Farbe und 1,082 spec. Gew. bei 7°,9, welcher bei 190° zu sieden beginne. Das aus Oelsäure durch die Einwirkung von Brom entstehende Product C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sei noch dunkler braun gefärbt, zeige 1,272 spec. Gew. bei 70,5 und koche bei 2000.

Berthelot (1) hat zahlreiche Verbindungen des Gly- Kunstliche Verberte; Vercerins (2) mit verschiedenen Säuren dargestellt. Von sol- von Glycerin chen Verbindungen waren früher die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure, von neutralen Verbindungen, die den natürlichen Fetten vergleichbar sind, aber nur die von Pelouze und Gélis aus Buttersäure und Glycerin erhaltene bekannt. Die verschiedenen von Berthelot angegebenen Verbindungen sind neutral, entstehen aus Säure und Glycerin unter Ausscheidung von Wasser, werden durch Alkalien langsam, ferner meistens durch Bleioxyd bei erhöhter Temperatur und auch durch concentrirte Salzsaure und Glycerin zerlegt; bei Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff bildet sich daraus unter Frei-

1

werden des Glycerins der Aether der mit dem Glycerin

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 398; J. pharm. [3] XXIV, 259; Instit. 1858 301; Arch. ph. nat. XXIV, 176; J. pr. Chem. LX, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 304; Pharm. Centr. 1853, 721. 737; Chem. Soc. 🗣 J. VI, 280; Chem. Gaz. 1853, 421; vorläufige Anzeige einiger Re-Compt. rend. XXXVI, 27; J. pharm. [3] XXIII, 410; J. pr. Chem. LVIII, 412; Pharm. Centr. 1853, 102; ausführlich Ann. ch. phys. [3] ILI. 216, zusammen mit Untersuchungen, die im Jahresber. f. 1854 zu beprochen sind. — (2) Ueber die Darstellung und Reinigung des Glycein Großen haben C. Morfit (Pharm. J. Trans. XIII, 84; J. pharm. XIV. 357) und Chevallier (J. chim. méd. [3] IX, 465; Pharm. J. Trans. XIII, 187) Mittheilungen gemacht.

Acrolein. — Diese Verbindungen entstehen beim lä Aufeinanderwirken von Säure und Glycerin in ver senen Gefässen bei erhöhter Temperatur, in sehr Menge auch schon bei den gewöhnlichen Wärmes Auch durch Einwirkung von salzs. Gas auf ein Ge von syrupdickem Glycerin und Säure entstehen sie enthalten dann Chlorhydrin (vgl. S. 455), welches siel vollständig davon abscheiden läst.

Von Verbindungen nicht flüchtiger fetter Säur Glycerin macht Berthelot folgende namhaft, dere meln wir hier mittheilen wie er sie aufstellt, obglei Zusammensetzung einzelner in Betracht kommender ivon andern Chemikern anders aufgefaßt wird. Steari bildet mit einem gleichen Gewicht Glycerin 26 S lang auf 200° erhitzt Monostearin C42H42O8 = C34 + C6H8O6 - 2 HO; die nach dem Erkalten übe überschüssigen Glycerin aufschwimmende feste Swird geschmolzen, mit etwas Aether und dann mit hydrat versetzt, um die nicht in Verbindung gel Säure zu trennen, eine Viertelstunde lang auf 100° und mit siedendem Aether ausgezogen. Aus diesem man das Monostearin als weiße, in kaltem Aethe wenig lösliche, in kleinen zu rundlichen Körnern gru

weiße körnige, aus mikroscopischen schiefwinkeligen Blätt- Künstliche Pette; Verseichen bestehende, bei 58° schmelzende und bei 55° erstar- von Giycerla rende Substanz ist; dasselbe bildet sich auch bei 7 stündigem mit Staren. Erhitzen des Gemisches von Stearinsäure und Glycerin auf 275°, oder beim Erhitzen von 1 Theil Monostearin und 3 Theilen Stearinsäure auf 270°, oder bei 22 stündigem Erhitzen von natürlichem Stearin mit überschüssigem Glycerin auf 200°. – Bei mehrstündigem Erhitzen von Monostearin mit dem 15- bis 20 fachen Gewicht Stearinsäure auf 270° ent**steht** Tetrastearin  $C_{150}H_{146}O_{16} = 4 C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6$ - 6 HO, welches Berthelot als identisch mit dem natürlich vorkommenden Stearin betrachtet.

Margarinsäure gab mit Glycerin auf 200 oder 100° erhitzt **Monomargarin**  $C_{40}H_{40}O_8 = C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO_8$ welches bei 56° schmilzt, bei 49° erstarrt. Es verhält sich m Allgemeinen wie die Stearinverbindungen, wird aber durch 106 stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° theilweise unter Bildung von Margarinsäureäther zerlegt, was die letzteren Verbindungen nicht thun. — Tetramargarin scheint sich beim Erhitzen von Monomargarin mit überschüssiger Margarinsäure auf 270° hilden, wurde aber nicht rein erhalten.

Palmitinsäure gab in entsprechender Weise wie die Stearinsäure Monopalmitin  $C_{58}H_{58}O_8=C_{59}H_{52}O_4+C_6H_8O_6$ - 2 HO, bei 58° schmelzend, bei 45° erstarrend; Dipal- $C_{76}H_{70}O_{12} = 2 C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2 HO$ , bei 590 Schmelzend, bei 510 erstarrend; Tetrapalmitin C<sub>134</sub>H<sub>130</sub>O<sub>10</sub> =  $C_{49}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6$  HO, bei 60° schmelzend, bei - 60 erstarrend, welche letztere Verbindung Berthelot nit dem natürlich vorkommenden Palmitin identisch betrachtet. Letzteres, wie auch das Monopalmitin, wird durch 102 stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkoh and Essigsäure auf 1000 unter Freiwerden von Glycerin zersetzt.

Oelsäure bildet mit Glycerin bei 200° Monolein C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> =  $C_{34}H_{54}O_4 + C_6H_8O_6 - 2$  HO, eine ölige, bei 15° er-

Rünstliche starrende, durch Bleioxyd nur langsam und schwierig verPotte; Vorhindnagen seifbare, durch Alkohol und Essigsäure bei 100° (wie auch
mit Säuren.
das natürliche Olein) nicht zersetzbare Flüssigkeit von 09das natürliche Oleïn) nicht zersetzbare Flüssigkeit von 0,9 Es bildet sich auch aus Oelsäureäther ur Glycerin bei andauernder Erwärmung auf 1000, reichlich bei gleichzeitiger Mitwirkung von Chlorwasserstoff. - Dur 22 stündiges Erhitzen von natürlichem Olein mit Glyceri 🚄 🖛 auf 2000, oder von Monolein mit Oelsäure, bildet sic Diolein  $C_{78}H_{74}O_{12} = 2 C_{56}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2 HO;$  e hat das spec. Gew. 0,921 bei 21° und beginnt bei 15° z krystallisiren.

> Die, unter denselben Umständen wie die vorhergehen den Verbindungen sich bildenden, Verbindungen von Glycerin mit flüchtigen fetten Säuren sind slüssig, neutral, riechend, werden durch Alkalien, wässerige Salzsäure un == 1 sogar schon durch Essigsäure oder Wasser zersetzt, geberr = mit einer Mischung von Alkohol und Salzsäure (und selbs schon mit einer großen Menge Alkohol allein, doch unvoll ständig) Aetherarten und Glycerin. Zu ihrer Darstellungen & wird das Gemische von Säure und Glycerin erhitzt, nach h dem Erkalten mit überschüssigem kohlens. Kali versetzent, mit Aether geschüttelt, und der Abdampfrückstand de ätherischen Auszugs im leeren Raum bei Anwendung er höhter Temperatur getrocknet.

Valeriansäure gab mit Glycerin bei 200º Monovaler  $C_{16}H_{16}O_8 = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$ , eine ölartigest, riechende Flüssigkeit von 1,100 spec. Gew. Wässerie Säure gab mit Glycerin bei 275° Divalerin Cae Hae O = 2  $C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2$  HO, eine ölartige, unamgenehm riechende, bitter und aromatisch schmeckende Flü sigkeit von 1,059 spec. Gew.

Buttersäure gab mit überschüssigem Glycerin bei g wöhnlicher Temperatur und bei 200° Monobutyrin C14H14 = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> − 2 HO, eine ölartige, riechend €, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,088 spec. Gew. Wasserhaltige Buttersäure gab bei 275 umd

bei 200° mit Glycerin Dibutyrin  $C_{22}H_{22}O_{12}=2$   $C_8H_8O_4$  Künstliche Pette; Ver-+  $C_6H_8O_6-2$  HO, eine ölartige, ohne merkbare Zer- $\frac{1}{2}$  bei 300° sich verflüchtigende, mit Alkohol und Motor Mitself wir Staren
Aether mischbare, in Wasser etwas weniges lösliche Flüssigkeit von 1,081 spec. Gew. Beim Erhitzen von 1 Th. Glycerin und 4 Th. Buttersäure auf 200° bildete sich Butyridin  $C_{14}H_{13}O_7=C_8H_8O_4+C_6H_8O_6-3$  HO, welches ölartig, dickflüssig, unangenehm riechend, in wässerigem kohlens. Natron erheblich löslich ist und 1,084 spec.

Gew. hat.

Essigsäure gab mit Glycerin bei 100° Acetin C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>

= C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> - 2 HO, eine schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew. Bei 275 und bei 200° bildete sich – bei Anwendung von überschüssigem Glycerin oder überschüssiger Säure, wasserfreier oder wasserhaltiger Säure – Acetidin C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 3 HO, eine riechende, stechend schmeckende, mit Wasser mischbare, bei 280° sich verflüchtigende Flüssigkeit

von 1,184 spec. Gew.

Berthelot erhielt ferner Verbindungen des Glycerins mit Benzoësäure, Fettsäure und Camphersäure. — Das Benzoycin C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> — 2 HO bildet sich bei 200 und bei 275°, auch schon bei niedrigerer Temperatur beginnt seine Bildung; es entsteht auch bei Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Glycerin und Benzoësäureäther, oder bei Einwirkung von stark überschüssigem Glycerin allein auf Benzoësäureäther bei 100°. Es ist ein blondes dickflüssiges Oel von 1,228 spec. Gew. — Das Sebin C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub> = C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> — 4 HO bildet sich bei 200° und ist krystallisirbar. — Das Camphorin ist zähflüssig und löslich in Aether.

Eine Verbindung aus Glycerin und Chlorwasserstoff, Chlorhydrin C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>4</sub> = ClH + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> - 2 HO, erhielt Berthelot durch Sättigen von schwach erwärmtem Glycerin mit salzs. Gas, 36 stündiges Erwärmen der Flüssigkeit auf 100°, Sättigen derselben mit kohlens. Natron, Schütteln

uliche mit Aether, Abdampfen der ätherischen Lösung, Destilliren augen des Abdampfrückstands. Bei 227° geht das Chlorhydrin streerin über, welches noch einmal mit Kalk und Aether behandelt Es ist ein erfrischend und äthartierg riechendes, zuckerartig und dann stechend schmeckendes, mit Wasser und mit Aether mischbares Oel von 1,31 spec. Gew., welches salpeters. Silberoxyd mindestens nicht sogleich fällt, mit weißer, grüngesäumter Flamme brennt und durch Bleioxyd nur schwierig zerlegt wird. Spuren davon bilden sich auch bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf neutrale Fette; über seine Bildung vgl. ferner S. 452.

•

9

**T**:

9

Ľ.

Anthranil. saure, Bens aminašure und Carbanil-

٠

Gerland (1) untersuchte die drei in neuerer Zeit unter den Namen Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure bekannt gewordenen Säuren, welchen die gemeinsame Zusammensetzung HO, C14H6NO3 zukommt. Er bespricht, in welcher Weise unter diesen Säuren isomere sein mögen, dass nämlich eine wirklich der Carbamidsäure entsprechende Carbanilsäure existire, welche Anilid an der Stelle von Amid in der Carbamidsäure enthalte, während die Benzaminsäure (wie Kolbe schon früher vermuthtete) Benzoësäure sein könne, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Amid ersetzt wäre. Zur Entscheidung, welche der genannten Säuren verschiedene Constitution haben, untersuchte er zunächst die Anthranilsäure und die Benzaminsäure genauer. Die Anthranilsäure wurde nach dem von Liebig (2) angegebenen Verfahren in langen farblosen glänzenden Krystallen erhalten, für welche sich (nach dem Trocknen bei 100°) die Zusammensetzung C14H2NO4 bestätigt fand. Bei der Darstellung der Benzaminsäure nach der von Zinin (3) angegebenen Methode liefs sich dieselbe nie in eben so deutlichen Krystallen erhalten, sondern die aus dem bens-

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 143; im Ausz. Pharm. Centr. 1853. 801; J. pr. Chem. LX, 110; Chem. Gaz. 1854, 61; Ann. ch. phys. [8] XXXIX, 110. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 91; Berzelius' Jahresber. — XXII, 898. — (3) J. pr. Chem. XXXVI, 93; Berzelius' Jahresber. XXVI, 450.

amins. Ammoniak durch Essigsäure abgeschiedene Säure Anthranti-bildete nach wiederholtem Lösen in heißem Wasser und aminasure und Carbanti-Behandeln mit Thierkohle immer nur kleine Warzen von undeutlich krystallinischer Structur (vgl. S. 459), nach dem Trocknen gleichfalls C14H2NO4. - Die Salze der beiden Säuren zeigen keine auffallende Verschiedenheit. zerfällt bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat die Anthranilsäure schon bei gelindem Erhitzen zu Kohlensäure und Anilin, während die Benzaminsäure bei derselben Temperatur noch unverändert bleibt, bei stärkerem Erhitzen ammoniakalische, brenzlich riechende Dämpfe entwickelt, und erst in der Nähe der Glühhitze Destillationsproducte giebt, in welchen sich kleine Mengen Anilin nachweisen lassen. - Die Anthranilsäure wird (wie schon im vorigen Jahresberichte, S. 493 mitgetheilt wurde) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung unter Entwickelung von reinem Stickgas und Klarbleiben der Flüssigkeit zu Salicylsäure, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige Lösung von Benzaminsäure sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von kohlensäurefreiem Stickgas röthet und ein rother amorpher Niederschlag (1) sich ausscheidet, Bildung von Salicylsäure hierbei aber in keiner Weise sich erkennen liess. - Die Anthranil-

(1) Dieser rothe Niederschlag ist getrocknet ein amorphes scharlachrothes Pulver, unlöslich in Wasser und in Weingeist, leicht löslich in fixen und in kohlens. Alkalien zu rother Flüssigkeit, aus welcher er durch Säuren unverändert gefällt wird; beim Kochen mit Wasser backt er zu einer harzartigen Masse zusammen. Er liess sich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten; er ergab 58,0 bis 59,8 pC. Kohlenstoff, 3,9 bis 3,4 pC. Wasserstoff, das aus der neutralen Ammoniakverbindung durch salpeters. Silberoxyd gefällte Silbersalz 42,9 bis 51,5 pC. Silberoxyd, das daraus durch essigs. Bleioxyd gefällte Bleisalz (gleichfalls ein brauner Niederschlag) 38 bis 49 pC. Bleioxyd. Concentrirte Säuren lösen den rothen Körper, welcher auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden wird. Bei längerer Einwirkung von salpetriger Säure auf den in Wasser vertheilten rothen Körper löst derselbe sich vollständig zu rothbrauner bitterer Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen schöne gelbe Krystalle einer neuen Säure (Dinitrophenylsäure?) giebt.

Anthreati-säure und die Benzaminsäure vereinigen sich mit Schwefelamineture säure und Salpetersäure leicht zu eigenthümlichen krystallisirbaren Doppelsäuren. Beim Uebergießen trockner Benzaminsäure mit englischer Schwefelsäure bildet sich unter Wärmeentwickelung eine klare Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann (doch sich nach längerem Kochen allmälig unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt) und beim Erkalten zu einem Netzwerk diamantglänzender, wenig gefärbter Nadeln erstarrt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heißem Wasser oder Weingeist farblos sind, sich an der Luft nicht verändern und nahezu die Zusammensetzung 2 HO  ${C_{14}H_{0}NO_{3} \choose SO_{3}} + 2$  HO ergaben; beim Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Kali oder beim Kochen derselben mit kohlens. Baryt, kohlens. Bleioxyd oder Chlorbaryum tritt Zersetzung zu Benzaminsäure und Schwefelsäure ein. Auch in Salpetersäure, die von salpetriger Säure frei sein muss (1), löst sich die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwickelung, und beim Erkalten scheidet sich eine ähnliche, an der Luft sich nicht verändernde, in heißem Wasser und Weingeist leicht lösliche, gegen Basen sich wie die vorhergehende verhaltende Doppelsäure in kleinen Blättchen aus. Die aus Anthranilsäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure entstehenden Doppelsäuren sind den von der Benzaminsäure gebildeten sehr ähnlich; doch zersetzt sich die Anthranilsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure.

> Die Anthranilsäure ist nach diesen Untersuchungen die wahre, der Carbaminsäure entsprechende Carbanilsäure, und bestimmt verschieden von der Benzaminsäure; mit der letztern fand jedoch Gerland die von Chancel als Carbanilsäure (2) bezeichnete Säure identisch. Die letztere ver-

<sup>(1)</sup> Durch rauchende Salpetersäure wird die Benzaminsäure beim Kochen zu Pikrinsäure. — (2) Jahresber. f. 1849, 359.

Phält sich bein Erhitzen mit Kalihydrat gerade so, wie die Anthranii-Benzaminsäure (was mit Chancel's Angaben nicht ganz aminsäure und Carbanil-Tibereinstimmt), entwickelt nämlich anfangs viel Ammoniak und liefert erst bei sehr starkem Erhitzen der Masse eine Ecleine Menge Anilin; auch gegen salpetrige Säure und Schwefelsäure verhält sie sich wie die Benzaminsäure. Nur cler Unterschied zeigte sich, dass die nach Chancel's Me-Thode dargestellte Carbanilsäure in großen Krystallen anachofs, die unter der Mutterlauge klar und durchsichtig blieben und beim Trocknen zwischen Fliefspapier undurchsichtig wurden. Aber die Benzaminsäure ließ sich dadurch En eben solchen Krystallen erhalten, dass sie mit Kali zur Trockne eingedampft und aus dem wieder gelösten Salze mit Essigsäure gefällt wurde; und Chancel's Carbanilsäure krystallisirte nach Zusatz von Essigsäure zu der ammoniakalischen Lösung warzenförmig, wie die Benzamin**säure** (S. 457).

\_.. .

A. Girard (1) hat die Einwirkung des Schwefelwas
serstoffs auf Pikrinsäure untersucht. Eine kalt gesättigte,
dann mit Ammoniak neutralisirte alkoholische Lösung von

Pikrinsäure wird beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff
intensiv roth und es bilden sich kleine dunkelrothe Krystalle;
beim Abdestilliren des Alkohols aus der Flüssigkeit setzt
sich Schwefel ab, und man erhält noch mehr von den rothen

Krystallen, die das Ammoniaksalz einer Säure, der Pikramin
säure C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, sind; die Bildung
dieser Säure geschieht nach dem Schema C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

+ 6 SH = C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + 4 HO + 6 S. — Die

Pikraminsäure scheidet sich aus der heiß mit Essigsäure ver
setzten wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes nach einiger

Zeit in rothen Nadeln (rhombischen, an den Enden zugeschärften Prismen) ab, die manchmal zu Tafeln zusammen-

Compt. rend. XXXVI, 421; Instit. 1853, 83; J. pr. Chem. LIX,
 Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 281; Pharm. Centr. 1853, 556; Chem.
 Gas. 1858, 190.

Pikrinskure gewachsen sind. Sie ist löslich in Alkohol mit rother Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak noch intensiver wird, sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser, löslich in Aether; sie schmeckt nur schwach bitter. Bei 100° verändert sie sich nicht, bei 165° schmilzt sie und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt entwickelt sie theerartige Dämpfe, worin sich Cyanwasserstoff und Ammoniak nachweisen lassen, und hinterlässt sie Kohle; auf glühenden Kohlen zeigt sie lebhaftes Verbrennen. In Salzsäure und in kalter Schwefelsäure löst sie sich unter rother Färbung ohne Zersetzung, und wird aus den verdünnten Lösungen durch Ammoniak wieder ausgeschieden; durch heiße concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Verkohlung zersetzt, durch concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung salpetriger Dämpfe wieder zu Pikrinsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von pikramins. Ammoniak fällt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver nieder. - Die Salze der Pikraminsäure sind im Allgemeinen krystallisirbar; die untersuchten waren wasserfrei, der Formel RO, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NO entsprechend zusammengesetzt. Das Kalisalz scheidet sich beim Erkalten einer heifs mit Kali versetzten Lösung des Ammoniaksalzes in rothen durchsichtigen rhombischen Tafeln aus, die in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich sind, und erst bei ziemlich hoher Temperatur schwach verpuffen und einen kohligen Rückstand hinterlassen. Ammoniaksalz, dessen Bildung oben angegeben wurde, krystallisirt aus der freiwillig verdunstenden alkoholischen Lösung in dunkel-orangerothen rhomboëdrischen Tafeln, ist auch in Wasser löslich (bei längerem Kochen der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung eines braunen Pulvers ein), in Aether unlöslich; es verändert sich nicht bei 100°, verliert bei 135º Ammoniak, schmilzt bei 165º und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Auf Zusatz von salpeters. Baryt zu einer heißen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich das Barytsalz in kleinen seideartigen, aus rothen

and goldglänzenden Nadeln bestehenden Büscheln aus; es Pikrinakure. ist in Wasser und in Alkohol wenig löslich, zersetzt sich bei 200° noch nicht, detonirt bei höherer Temperatur und Finterlässt einen kohligen Rückstand. Das Kupfersalz ist ein gelblich-grüner amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Säuren und in Ammomiak; es detonirt schwach. Das Bleisalz scheidet sich als crangefarbenes Pulver aus, welches in Alkohol unlöslich, En Wasser, Ammoniak und Säuren löslich ist, beim Erhitzen explodirt und auch durch einen starken Stofs, doch ohne erheblichen Knall, zersetzt wird. Das Silbersalz scheidet sich bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zum Ammoniaksalz als ziegelrother amorpher Niederschlag ab, schwärzt sich nicht am Licht, ist unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes zersetzt, zersetzt sich bei etwa 140° unter Schwärzung und Hinterlassung eines bei 165° schmelzenden Rückstands, verbrennt auf glühenden Kohlen ohne zu detoniren. Mit Mangan-, Eisen-, Kobaltund Nickelsalzen geben die löslichen pikramins. Salze keine Fällung, mit Quecksilbersalzen einen rothen, in Säuren löslichen Niederschlag.

Arppe (1) empfiehlt zum Zweck der Darstellung von Haraskure. Harnsäure, in einem geräumigen kupfernen Kessel 20 Loth Borax in 70 Pfund Wasser zu lösen, in die Lösung 2 leimene Beutel, deren jeder 31/2 Pfund trockene Taubenexcremente enthält, zu bringen, und 1 Stunde lang unter Umzühren zu kochen; nach Entfernung der Beutel 1/2 Pfund Salmiak in der kochenden Flüssigkeit zu lösen, den Kessel dann erkalten zu lassen, das nach 12 Stunden ausgeschiedene harns. Ammoniak wiederholt durch Anrühren mit Wasser und Defantiren desselben auszuwaschen und wieder mit verdünnter Boraxlösung zu kochen, die von ungelöster schleimiges Masse abfiltrirte Flüssigkeit warm in eine warme

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 237; vgl. Jahresber. f. 1851, 451.

Harnsture. Mischung von 1 Loth Schwefelsäure auf 2 Loth Wa gießen, und die nach dem Erkalten abgeschiedene säure durch wiederholtes Lösen in Kali und Eintz der Lösung, und Zersetzen mittelst Schwefelsäure zu So erhielt er aus Taubenexcrementen 1/2 p weisse Harnsäure.

> Zum Zweck der Umwandlung der Harnsäure in behandelt Delffs (1) die erstere mit dem doppelt wicht Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.; um Er möglichst zu vermeiden, bringt er die Salpetersäure i in kaltem Wasser stehenden geräumigen Platintiege setzt die Harnsäure allmälig in kleinen Portionen z petersäure. So erhielt er 83 bis 85 pC. vom Gewi angewendeten Harnsäure an wasserfreiem Alloxan. gory (2) beobachtete, dass Alloxan von besondere stallform (3), rhomboëdrische Massen mit treppenart gebildeten Seiten, nach 2- bis 3 jährigem Aufbewal einer Flasche sich zersetzt hatte, unter Bildung eine sigkeit und von Krystallen. Die Zersetzungsproducte Alloxantin; ferner ein schön und leicht krystallisi von Alloxan und Alloxantin verschiedener Körper, Barytwasser keine Färbung gab; endlich eine große eines dritten noch löslicheren, stark sauer reag Körpers.

Hippursäure,

Dessaignes (4) fand, dass bei Einwirkung von benzoyl auf die Verbindung aus Glycocoll und Zie C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>, ZnO (5) — durch Erhitzen der Mischung in verschlossenen Röhre auf 120° oder bei langsamer l kung in einem zugestöpselten Glas - sich Hippi bildet ( $C_4H_5NO_4$ ,  $ZnO + C_{14}H_5O_2Cl = C_{18}H_9NO_4$ -+ HO). Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 438. — (2) Ann. Ch. Pharm. L. 126. — (3) Dieses Alloxan schien nach einer Analysia Gr C,N,H,O, + 7 (4) night C,N,H,O, + 6 HO zu sein. (4) rend. XXXVII, 251; 1000 1863, 280; Ann. Ch. Pharm. L. 325; J. pr. Chem. LX, 148. — (5) Jahresber. f. 1852, 528.

Glycocoll, wo die Einwirkung weniger zu reguliren ist, liess Hippursture. sich keine Hippursäure erhalten.

Nach Limpricht und Uslar (1) kommt die Hippursäure bei der Destillation bei etwa 130° ins Schmelzen, bei 2100 sublimirt etwas Benzoësäure und bei 2400 tritt Sieden ein, wo nur Benzoësäure (durch einen fremden Körper schwach roth gefärbt) und eine Flüssigkeit, nebst Spuren von Blausäure, sich verflüchtigen. Die Flüssigkeit ist das **von** Fehling (2) entdeckte Benzonitryl (Stickstoffbenzoyl) C. H.N., für welches die Zusammensetzung bestätigt und der Siedepunkt 1920 gefunden wurde. Wurde die Temperatur nicht über 250° gesteigert, so bleibt in der Retorte ein schwarzer harzartiger Rückstand, aus welchem außer Benzoësäure keine bestimmt characterisirten Körper abzuscheiden waren.

Gerhardt und Chiozza (3) haben Untersuchungen Amide. über die Amide angestellt. — Von der schon im Jahres- constitution bericht für 1852, S. 432 mitgetheilten Ansicht ausgehend, dafs die gewöhnlichen Amide sich von dem Typus Ammoniak, durch Substitution eines negativen Radicals an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, ableiten, versuchten sie, auch das zweite und das dritte Aeq. Wasserstoff im Ammoniak durch solche Radicale zu ersetzen. Sie fanden zunächst, dass die Darstellung der gewöhnlichen Amide in der Art rasch und einfach bewirkt werden kann, dass man käufliches festes kohlens. Ammoniak direct mit den Chlorverbin lungen (4) behandelt, welche den Säuren entsprechen,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 133. Auch Ramdohr (Zeitschr. Phone on Fundame Laboratory unter den Destillationsproducten Hippursiana. (2) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 91; Berzelius' Jahren. (3) Compt. rend. XXXVII. 86; Arch. ph. nat XXXVII. 296; Jahren. Chem. LX, 144; ph. m. Centr. 1853, 673; Chem. Soc. Qu. J. Va. 198. — (4) Ueber die Stellung solcher Chlorverbindungen vgl. Jahresber. f. 1852, 442 ff.

Vober die deren Amide darzustellen sind (oder auch mit den entspre chenden wasserfreien Säuren); es findet sogleich Einwirkun statt, Kohlensäure entwickelt sich und das Amid lässt sich durch Waschen mit kaltem Wasser von dem zugleich en standenen Chlorammonium befreien. Die Amide, welch sich als Ammoniak, worin 1 H durch ein negatives Rad cal vertreten ist, betrachten lassen, nennen Gerhardt un Chiozza primäre Amide; solche wären z. B.

$$N \begin{cases} C_{1a}H_{a}O_{2} & \begin{cases} C_{1a}H_{b}O_{4} & \begin{cases} C_{4}H_{3}O_{4} & \begin{cases} C_{1a}H_{a}S_{1}O_{4} & \\ H & N \end{cases} & H & N \end{cases} \\ H & N \begin{cases} H & N \end{cases} \\ H & N \end{cases}$$

$$Ensoylamid Salicylamid Acetylamid Sulfophenylamid (1)$$

Zur Darstellung der secundären Amide - Ammonial worin 2 H durch negative Radicale vertreten sind - e hitzen Gerhardt und Chiozza die primären Radical mit einer äquivalenten Menge der einer organischen Säu entsprechenden Chlorverbindung, Chlorbenzoyl, Chlorsulfe phenyl (2) u. a., wo sich Chlorwasserstoff entwickelt un das secundare Amid als Rückstand bleibt; die Erhitzun muss vorsichtig geschehen, weil bei allzu hoher Temperatu leicht eine secundäre Reaction unter Bildung von Nitryle eintreten kann. - Die Darstellung der tertiären Amide -Ammoniak, in welchem 3 H durch negative Atomgruppe vertreten sind - geschieht in ähnlicher Weise und is leichter als die der secundären, weil letztere leichter, al die primären Amide, Metallsalze bilden, auf welche di Chlorverbindungen schon in der Kälte einwirken.

Von secundären Amiden machen Gerhardt um Chiozza namhaft:

<sup>(1)</sup> Dieses ist die früher (Jahresber. f. 1852, 434) all Janusleuken bezeichnete Verbindung (2) Dieses ist die früher (Jahresber. f. 185 433) als chlorure phenylsulfureux bezeichnete Verbindung.

Das Benzoylsalicylamid krystallisirt in feinen Nadeln, ist Uber die in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Alkalien leicht der Amide. löslich, röthet in alkoholischer Lösung Lackmus, bildet leicht Metallsalze. Das Camylsalicylamid ist dem vorhergehenden ähnlich. Das Benzoylsulfophenylamid krystallisirt in stark sauer reagirenden abgeplatteten Nadeln, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkalien lösen; es bildet leicht Salze, das Silbersalz (welches 1 Ag an der Stelle von 1 H enthält) erhält man in farblosen, in heißem Wasser löslichen Nadeln

Von tertiären Amiden heben Gerhardt und Chiozza

Das Dibenzoylsulfophenylamid krystallisirt aus der ätherischen Lösung in diamantglänzenden Prismen mit Pyramidenflächen. Das Cumylbenzoylsulfophenylamid bildet verfilzte Prismen, das Dibenzoylphenylamid (Dibenzanilid) glänzende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln.

A. Wurtz (1) hat hingegen die Ansicht vertheidigt, dass die Amide wie die Säuren auf Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Typus zu beziehen seien; bei den gewöhnlichen Amiden sei 1 H des Wassers durch ein electronegatives Radical ersetzt, O<sub>2</sub> hingegen durch NH, während die zwei andern Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks bei der Bildung der Amide mit O<sub>2</sub> zu Wasser vereinigt eliminirt werden. Andere amidartige Verbindungen entstehen, indem noch das zweite Aeq. Wasserstoff des Typus Wassers, oder der Wasserstoff in der Atomengruppe NH, durch ein zusammengesetztes Radical ersetzt wird. Nach seiner Anschauungsweise wäre die Vergleichung in folgender Form richtig:

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 246; Instit. 1858, 269; J. pr. Chem. 149; Pharm. Centr. 1853, 677.

Sarasbericht f. 1868.

 $\begin{array}{ccc} C_4H_1O_5\\ H \end{array} \right\} \begin{array}{ccc} NH & C_4H_4O_5\\ H \end{array} \right\} \begin{array}{ccc} N(C_4H_5) & C_4H_4O_5\\ C_4H_3O_5 \end{array} NH$ Acetamid Aethylacetamid (1) Diacetamid (2) Aethyldiacetamid. Essigsäure

Constitution

In ähnlicher Weise denkt sich Wurtz die aus mehrder Amide. basischen Säuren sich ableitenden amidartigen Verbindungen z. B.

> C,O, ) Dioxamid Oxaminsäure Oxamethan Oxalsäure und noch für mehrere andere mehrbasische Säuren erörtes er die in dieser Weise von ihnen sich ableitenden Verbi dungen ausführlich.

> Gerhardt (3) wendet dagegen ein, dass die Beziehung der Amide auf Ammoniak als Typus mehr der Natur en. -spreche - sofern die Ersetzung von 1, 2, 3 Aeq. Wasse stoff im Ammoniak durch sauerstoffhaltige Atomengrupp wirklich gelinge -, als die von Wurtz vertheidigte, von Gerhardt in ähnlicher Weise schon früher hervorgehober Anschauungsweise. Wurtz hingegen (4) beharrt dab seine Ansicht naturgemäßer zu finden, weil nach ihr die auf Einen Typus bezogenen Verbindungen in ihrem chenza schen Verhalten mehr übereinstimmen, während nach Ge hardt's Auffassung die von demselben Typus sich able tenden Substanzen große Verschiedenheiten in ihrem chemischen Character zeigen können (5). — Uebrigens stimmen Gerhardt und Wurtz darin überein, die Aminsäuren a Wasser als Typus zu beziehen.

> Ueber eine neue Bildungsweise von Amiden vgl. au bei cyans. Aethyloxyd.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1850, 451. — (2) Wurtz glaubt, das sach diese Verbindung durch Einleiten der Dämpfe von Cyansaurehydrat wasserfreie Essigsäure darstellen lassen werde. — (3) Compt. rend. XXXV II, 281; Instit. 1853, 277. - (4) Compt. rend. XXXVII, 857; Instit. 1853. 303; J. pr. Chem LX, 230. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 431.

C. G. Williams (1) hat die Gegenwart einer ge- Organiringen Menge von Methylamin in den Destillationsproducten Methylamin. von rohem essigs. Kalk nachgewiesen.

Das Aethylamin erhält man, nach Wöhler (2), leichter, Aethylamin. wenn man in ein bis zum gelinden Sieden erhitztes Gemisch von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Jodäthyl längere Zeit trockenes Ammoniakgas leitet, in der Art, dass die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder zurückfliesst. Nach dem Erkalten und fernerem Sättigen mit Ammoniak lässt man die Flüssigkeit einige Tage stehen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt, verdampft sodann im Wasserbade zur Trockene, und leitet das durch vorsichtiges Erwarmen mit concentrirter Kalilauge entwickelte Aethylamingas in Wasser oder, wenn man es liquid haben will, nach dem Trocknen durch Kalihydrat in ein unter 0º abgekühltes Rohr, welches nachher zugeschmolzen wird.

Berthelot (3) erhielt durch 2 stündiges Erhitzen von Amylamin. amylätherschwefels. Kalk mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 250° eine Masse, die beim Destilliren mit Kali Amylamin gab; die Bildung von schwefels. Amylamin unter jenen Umständen erklärt sich aus der Gleichung  $C_{10}H_{11}O$ ,  $C_{8}O$ , 2  $SO_{8} + NH_{3} = C_{10}H_{13}N$ , HO, SO<sub>3</sub> + CaO, SO<sub>3</sub>. Beim Erhitzen von ätherschwefels. Baryt mit Ammoniak in derselben Weise schien sich Aethylamin zu bilden.

Weltzien (4) beobachtete als Product der Einwir- Ammonium. tung von Luft auf Jodteträthylammonium die nämlichen schwarzrothen, dem übermangans. Kali ähnlichen Krystalle, deren schon Hofmann erwähnt. Weltzien fand, dass sie 17,7 bis 18,3 pC. Kohlenstoff, 4,5 bis 4,6 pC. Wasserstoff und 73,08 bis 73,4 pC. Jod enthalten; ob der 1,2 bis 1,6 pC. be-

<sup>(1)</sup> Chem. Gas. 1858, 409; J. pr. Chem. LXI, 80. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 874; Pharm. Centr. 1853, 944. — (3) Compt. read. XXXVI, 1098; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 403; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII. 872; J. pr. Chem. LIX, 508; Pharm. Centr. 1853, 491. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 292.

tragende Stickstoffgehalt wesentlich ist, bleibt unentschiede Die Verbindung lässt sich nicht aus Alkohol, worin s jedoch löslich ist, umkrystallisiren, wohl aber aus Jodar monium oder aus einer alkoholischen Lösung von Jodkalium Mit concentrirter Kalilauge gekocht, entsteht neben Jokalium und jods. Kali eine neue jodhaltige, durch Salpete säure ausfällbare krystallinische Substanz, die aus Alkoh umkrystallisirt werden kann.

Organische Basen aus dem Chlorelayl.

Cloëz (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung d Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor- und Bromve bindungen von Kohlenwasserstoffen, die nach den allg meinen Formeln C2nH2nCl2 oder C2nH2nBr2 zusammeng setzt sind, untersucht. Er fand, dass eine alkoholisch Ammoniaklösung in der Kälte nicht auf den Bromkohle wasserstoff C4H4Br2 einwirkt; wenn man aber das Gemens beider in zugeschmolzenen Röhren 2 bis 3 Stunden lang siedendem Wasser erhitzt, so bildet sich ein reichlich Absatz von bromwasserstoffs. Ammoniak, der sich bei Erkalten noch vermehrt. Filtrirt man, nach 12 stündige Erhitzen, wo die Einwirkung vollendet ist, die ammoniak lische Flüssigkeit von dem Salz ab und verdampft, so blei ein fester zerfliefslicher Rückstand, der mit einem Gemen von Kali und Kalk erhitzt zuerst eine sehr ätzende, kla Flüssigkeit von entschiedenem Ammoniakgeruch liefert; b weiterer Destillation geht eine dickflüssige, zuletzt klebri Flüssigkeit über. Von dem mit geschmolzenem Aetzki 24 Stunden in Berührung gewesenen Destillat geht bei d Rectification etwa 1/3 bei 140 bis 1450, der Rest bei einer k auf 350° steigenden Temperatur über. Der flüchtige Theil ist, ähnlich dem Piperidin von Cahours, ein far loses, klares Liquidum von schwach ammoniakalischem G ruch und sehr ätzendem Geschmack; es reagirt alkalisc neutralisirt die Säuren und bildet damit meist sehr leich krystallisirbare Salze. Nach den von Cloëz angestellte

<sup>(1)</sup> Instit. 1853, 213.

in Betreff der Einzelheiten jedoch nicht mitgetheilten Ana- Organische lysen hat diese Base die Formel C2H3N; er nennt sie dem Chlor-Formyliak (wohl besser Formylamin), da sie als Ammoniak betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Formyl, C.H., vertreten ist. Das Formylamin wirkt schon in der Kälte auf Brommethyl, Bromäthyl und Bromamyl ein, damit neue liquide Basen von leicht vorauszusehender Constitution bildend. — Das rohe Product, von welchem das Formylamin abdestillirt ist, liefert eine zweite Base, die bei 2000 siedet, und die Cloëz für Acetyliak (Acetylamin) C4H5N hält, obwohl die damit angestellten Analysen noch nicht bestimmt dafür sprechen.

Vermischt man, nach der Beobachtung von F. Beiisenhirtz (1), Anilin oder ein Anilinsalz, selbst in sehr kleiner Menge, auf einer Porcellansläche mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von chroms. Kali, so nimmt das Gemisch nach. einigen Minuten eine rein blaue Farbe an, die vergänglich und weit verschieden von der ist, welche mit Strychnin unter denselben Umständen auftritt.

Anilin.

J. Chautard (2) hat die Entstehung von Toliadin bei Behandlung des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl oder Colophonium sich bildenden Harzes mit Kalilauge wahrscheinlich gemacht. Erwärmt man dieses Harz in einem Destillirapparat mit nach und nach zuzusetzender Kalilauge, so geht ein stark ammoniakalisch und gleichzeitig nach Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit über, welche mit Salzsäure gesättigt und eingedampft einen Rückstand lässt, der ein Gemisch von Salmiak und salzs. Tolunidin ist. Bei Behandlung mit starkem Alkohol löst sich letzteres auf; nach dem Verdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in wenig Wasser erzeugt Goldchlorid einen krystallinischen, in Wasser von 50 bis 60° schmelzenden

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 376. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 166 5 J. pr. Chem. LX, 240; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 840.

Niederschlag, der aus heißem Wasser in prachtvollen gelben Nadeln krystallisirt. Die von Chautard ausgeführte Analyse dieser Verbindung führte zur Formel C. H.N. Planta und Kekulé (1) haben die Angabe von Hof-HCl, AuCl, wonach die Base also Toluidin wäre. mann (2), dass das Nicotin mit Jodäthyl zu einer krystallinischen Verbindung sich umsetze, weiter verfolgt und die Existenz eines Aethylnicotins festgestellt. – Erwärmt ma Nicotin mit überschüssigem Jodäthyl in einer verschlossene Röhre (da in einem offenen Gefäls die Masse herausg schleudert würde) eine Stunde lang in siedendem Wasser so erstarrt das Ganze zu einer gelben Krystallmasse, d nur dann alkalisch reagirt, wenn, was zu vermeiden is überschüssiges Nicotin angewendet wurde. Nach dem Au lösen in Wasser, Abfiltriren eines jodhaltigen harzartig Zersetzungsproducts und Verdampfen erhält man eine stral lige Krystallmasse von jodwasserstoffs. Aethylnicotin, dess Analyse die Formel C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NJ = C<sub>10</sub>C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> Krystalle sind an feuchter Luft zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether Aus der heißen alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in schönen, zu Warzen gruppirten, farblosen Säulen ab; ebenso bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von Nicotin. Bromäthyl erzeugt, unter eben so starker Einwirkung, Krystalle von bromwasserstoffs. Aethylnicotin. Bei der Destillation des jodwasserstoffs. Aethylnicotins für sich zerfällt es in Nicotin und in Jodäthyl, die sich im Retortenhals zum Theil wieder zur m. sprünglichen Verbindung vereinigen. — Aus der Lösung des Salzes lässt sich die Base durch Kali nicht abscheiden; mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt liefert das rene jodwasserstoffs. Salz eine farblose Lösung von Aethylnicon, (1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 1; J. pr. Chem. LX, 2

Pharm. Centr. 1853, 890; Ann. ch. phys. [3] XL, 230. — (2) Jahreh f. 1851, 495.

Aethyl-Nicotin.

welche stark alkalisch reagirt, ohne Geruch und von sehr bitterem Geschmack ist und im concentrirten Zustand auf die Epidermis wie Kalilauge wirkt. Gegen Salzlösungen verhält sie sich wie fixe Alkalien. An der Luft, so wie beim Verdampfen, wird die Lösung rothbraun, unter Ausscheidung zäher Tropfen, die sich in Wasser nur wenig lösen und nach faulen Fischen riechen. – Die Salze des Aethylnicotins sind leicht löslich in Wasser. Gerbsäure erzeugt damit keine Fällung, Pikrinsäure giebt dagegen einen gelben flockigen Niederschlag. Das salzs. Salz krystallisirt ähnlich dem jodwasserstoffsauren; die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nur schwierig krystallisirbar; die freie Base zieht aus der Luft Kohlensäure an. Das Platindoppelsalz,  $C_{10}C_{4}H_{4}N$ , HCl, PtCl<sub>2</sub>, ist in orangerothen, rhombischen, meist zugespitzten Säulen krystallisirbar und schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Golddoppelsalz, C<sub>10</sub>C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, HCl, AuCl<sub>3</sub>, krystallisirt in goldgelben Nadeln; das Quecksilberdoppelsalz hat die Formel C<sub>10</sub>C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, HCl, 3 HgCl. – Bei nochmaliger Behandlung des Aethylnicotins mit Jodäthyl wird kein weiteres Aethyläquivalent aufgenommen, wesshalb Planta und Kekulé annehmen, dass das Nicotin eine Nitrilbase sei, worin die 3 Wasserstoffäquivalente durch die Atomgruppe C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> repräsentirt werden.

C. Bertagnini (1) hat eine von ihm schon früher (2) gemachte Beobachtung, wonach sich Trinitro-Hydrobenzamid lediglich durch Einwirkung von Wärme in Trinitro-amarin umwandeln läßt, auch auf andere Hydramide ausgedehnt, um diese in isomere Basen zu metamorphosiren. Reines Hydrobenzamid liefert bei 3- bis 4stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° eine glasartige Masse von Amarin, aus dessen Auflösung in heißem Alkohol durch Salzsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 127. - (2) Jahresber. f. 1851, 522.

das salzs. Salz gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren zeigte es die Formel C42H18N2, HCl. - Furfuramid geht schon bei halbstündigem Erhitzen auf 110 bis 120° in Furfurin über; die Auflösung der so entstehenden Masse in Alkohol lässt auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure das saure oxals. Salz fallen, aus dem sich die Base leicht rein erhalten lässt. Leitet man durch auf 110 bis 1200 erhitztes Furfurol trockenes Ammoniak, so hat man nach 1/2 bis 1 Stunde Furfurin. - Anishydramid schmilzt, auf 120° erhitzt, zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich nach 2 stündigem Erhitzen auf 165 bis 170° ohne Aenderung ihrer äußeren Beschaffenheit in eine mit dem Anishydramid isomere Base verwandelt, welche Bertagnini Anisin nennt. Um sie rein zu erhalten, versetzt man ihre Auflösung in heißem Alkohol mit Salzsäure, und zerlegt die nach dem Erkalten abgeschiedenen und von der Mutterlauge befreiten Krystalle mit Kali oder Ammoniak. Die Base ist kaum löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol mit alkalischer Reaction; sie krystallisirt in durchsichtigen Prismen, schmeckt bitter und hat die Formel C48H24N2O6. Das salzs. Salz krystallisirt in weißen, stark glänzenden Nadeln, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; lufttrocken enthält es 21/2 At. Wasser, bei 1000 getrocknet ist es C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, HCl. Das in blafs orangefarbenen glänzenden Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz ist C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, HCl, PtCl<sub>2</sub>.

China-Basen. Chinidin und

Pasteur (1) erklärt die Widersprüche, denen man in Cimehonidin den Angaben der Chemiker in Betreff der Eigenschaften des Chinidins begegnet, durch die von ihm gemachte (indessen auch schon von Leers (2) angedeutete) Entdeckung, dass das käufliche Chinidin ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen ist, von zwei organischen Basen, verschieden in ihrer Krystallform, ihrer Löslichkeit und ihrer Wirkung

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 26; J. pharm. [8] XXIII, 128; J. pr. Chem. LVIII, 376; Pharm. Centr. 1853, 95. — (2) Jahresber. f. 1852, 583.

f das polarisirte Licht; die eine Base sei wasserfrei, die Chinidia und dere ein Hydrat. Le ers habe wahrscheinlich ein reines, n Heijningen ein gemengtes Product untersucht.

In einer späteren Mittheilung (1) bezeichnet Pasteur se beiden Basen als Chinidin und Cinchonidin; die erstere sei sserhaltig, efflorescirend, mit dem Chinin isomer, lenke die hwingungsebene nach rechts ab und färbe sich mit Amniak und Chlorwasser grün. Das Cinchonidin dagegen ad diess muss die von Leers untersuchte Base sein) sei sserfrei, isomer mit Cinchonin (?), drehe die Schwinngsebene zur Linken und gebe mit Ammoniak und Chlorsser keine grüne Färbung. Es mache die größere Masse s jetzt im Handel vorkommenden Chinidins aus. 1em krystallisirten Gemenge beider Basen verwittern die ystalle des Chinidins sehr bald, werden weiss und matt, ihrend die Cinchonidinkrystalle klar bleiben.

Pasteur hat ferner gefunden, dass das Cinchonin, in Chintein und rend einer seiner Salzverbindungen der Einwirkung der arme ausgesetzt, sich in eine neue damit isomere, aber won ganz verschiedene Base umsetze; er nennt sie Cinomicin. Alle Cinchoninsalze können zur Darstellung von nchonicin dienen, meistens zersetzen sie sich aber unmitber nach dem Schmelzen. Wenn man aber dem schwes. Salz ein wenig Wasser und Schwefelsäure zufügt, wor man es erhitzt, so bleibt es (also das saure Salz), lbst nach dem Entweichen von allem Wasser, in niederer smperatur geschmolzen; es ist nach 3- bis 4 stündigem chitzen auf 120 bis 130° völlig in schwefels. Cinchonicin rwandelt, indem sich nur äußerst wenig färbende Marie erzeugt.

Alles vom Cinchonin angegebene gilt auch für das hinin. Es verwandelt sich dieses, genau unter denselben



<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 110; Instit. 1853, 249; J. pharm. [8] KIV, 161; J. pr. Chem. LX, 129; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 209; marm. Centr. 1853, 610; Chem. Gaz. 1853, 321.

Chinicin und Umständen, in eine neue, mit dem Chinin isome welche Pasteur Chinicin nennt. Chinicin und Cin sind beide fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol; beide v sich leicht mit Kohlensäure, treiben das Ammoniak nen Salzen aus und werden aus ihren Lösungen, dem Chinin, unter gewissen Umständen als flüssig gefällt. Beide lenken die Polarisationsebene re Diese nämlichen und in jeder Beziehung damit

käuflichen Chinidin vorkommenden Basen, dem und Cinchonidin, welche, wie erwähnt, mit Chinin u chonin isomer sein sollen. — Man hat demnach se schiedene Basen zu unterscheiden, deren Drehungsv

schen Basen entstehen nun, wie Pasteur angieb würdiger Weise auch aus den oben genannten be

das Folgende ist; je 3 davon sind isomer.

Chinin: stark links Cinchonin: stark rechts Cinchonidin: stark rechts Cinchonidin: stark link Chinicin: schwach:

Pasteur giebt für dieses Verhalten die folge klärung. Das Chinin enthält zwei optisch wirksame gruppen, wovon die eine stark links, die andere sel rechts ablenkt. Die letztere, in der Wärme beserleidet keine isomere Umwandlung und ertheilt d nicin die schwache Ablenkung nach rechts; die Gruppe dagegen wird beim Uebergang des Chinins nicin unwirksam. Das Chinicin wäre hiernach nic deres als Chinin, worin die linksdrehende Atomgrup Chinidin, worin eine stark rechtsdrehende Atomgrup die Wärme unwirksam geworden ist; in beiden schwach rechtsdrehende Gruppe unverändert ge

vor Baume der Sonne ausgesetzt wird, um sie zu trocknen. Chinoldin. Die Salze der Chinabasen verwandeln sich hierbei in harzartige oder färbende Materien, welche den größeren Theil des käuflichen Chinoïdins ausmachen. Pasteur fand, dass ein Chinin- oder Cinchonin-Salz, in verdünnter oder concentrirter Lösung einige Stunden in die Sonne gestellt, sich so verändert, dass die Flüssigkeit dunkel rothbraun wird. Die Umwandlung sei dieselbe, wie die durch höhere Temperatur.

Vertheilt man, nach Langlois (1), das aus 10 Grm. sch wefels. Chinin durch Ammoniak gefällte und ausgewaschene Chininhydrat in 1 Liter Wasser und leitet kohlens. Gas hinein, so erhält man nach einiger Zeit eine klare Lösung, die alkalisch reagirt und nach 24 stündigem Stehen an der Luft Krystalle von kohlens. Chinin absetzt, die nach der Bestimmung von Langlois 10,58 pC. Kohlensäure enthalten und nach der Formel C20H12NO2, CO2, HO zusammengesetzt sind. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich nur Chinin ab; ebenso fällen Ammoniak, Kali und Natron nur Chinin. Die Krystalle des kohlens. Chinins nadelförmig, durchscheinend, verwittern leicht an der Line, lösen sich in Alkohol, nicht in Aether und reagiren \*Chwach alkalisch. Mit Säuren braust das Salz stark auf; bei 110° verliert es alle Kohlensäure.

Aus einer Lösung von kohlens. Cinchonin in Wasser etzen sich keine Krystalle des kohlens. Salzes ab. Das Salz bildet sich auf obigem Wege nur in sehr geringer Menge.

C. Lintner (2) hat die Mengen von gerbs. Chinin bestimmt, welche aus dem mit Essig bereiteten Decoct von verschiedenen Chinarinden durch Galläpfelaufguß gefällt wurden. Das in Wasser unlösliche gerbs. Chinin verwan-

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [8] XLI, 89; Compt. rend. XXXVII, 727; J. pr. Chem. LXI, 94; Ann. Pharm. LXXXVIII, 326; Pharm. Centr. 1854, 29. - (2) N. Repert. Pharm. I, 411; Pharm. Centr. 1858, 238.

delt sich bei längerer Berührung mit Wasser in löslich galluss. Chinin.

Papaverin.

An dem salzs. Papaverin, welches nach Kopp's Bestimung vorherrschend die Flächen  $\infty$  P.  $\dot{P}$   $\infty$ .  $\infty$   $\bar{P}$   $\infty$  ze (Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,839:1:0,58 fand Pasteur (1) auch noch ein rhombisches Sphenauftretend, dessen Flächen zu  $\dot{P}$   $\infty$  unter 149° 15' neigt sind.

Morphin und Derivate desselben.

Valerians. Morphin bildet nach Pasteur große rho bische Krystalle,  $\infty$  P.  $\infty$  P  $\infty$ .  $\overline{P}$   $\infty$  ( $\infty$  P:  $\infty$  P = 10 etwa,  $\overline{P}$   $\infty$ :  $\overline{P}$   $\infty$  = 125° 47′ im makrodiagonalen Haupschnitt); von den 8 Combinationskanten zwischen  $\overline{P}$  und  $\infty$  P  $\infty$  sind 4 durch Flächen eines Sphenoïds abstrumpft, welche zu  $\overline{P}$   $\infty$  unter 148° 28′, zu  $\infty$  P unter 130° geneigt sind.

Da die Formel des Morphins C<sub>34</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> von der d Codeins C<sub>36</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> nur um C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> differirt und eine U wandlung des ersteren in letzteres durch Substitution v Methyl an die Stelle von Wasserstoff nicht unmögli erschien, so unterwarf H. How (2) Morphin und Code der Einwirkung der Jodverbindungen von Alkoholradicale Erhitzt man Morphin mit Jodäthyl und absolutem Alkol in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden auf 10 so erhält man als einziges Product eine krystallinische, heißem Wasser in feinen weißen Nadeln sich absetzen Verbindung, die nach How's Analyse jodwassersto. Aethylmorphin, C<sub>34</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>6</sub>, HJ ist. Die Krystalle es halten 1 Aeq. Wasser, welches bei 100° weggeht. Salz ist schwer löslich in absolutem Alkohol, löslicher schwächerem Weingeist, leicht löslich in heißem Wass luftbeständig. Seine Lösung wird weder von Kali, no

<sup>(1)</sup> In der S. 194 angef. Abhandl. — (2) Chem. Soc. Qu. J. 125; J. pr. Chem. LIX, 489; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 386; Ach. phys. [3] XXXIX, 487; J. pharm. [3] XXIV, 363.



von Ammoniak gefällt. Durch Zersetzung mit Silberoxyd Morphia und Perivate erhält man eine stark ätzende, dunkelgefärbte Flüssigkeit, deen icht krystallisirt und nach dem Verdampfen bei 1000 einen durchscheinenden festen Rückstand hinterläfst. — Behandelt man in derselben Weise eine Mischung von Morphia mit Alkohol und Jodmethyl, so scheidet sich schon nach halbstündiger Einwirkung ein weißes krystallinisches Pulver aus, das aus heißem Wasser umkrystallisirt glänzende quadratisch-prismatische farblose Nadeln bildet. Diese Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser; bei 1000 getrocknet sind sie C34C2H3 NO6, HJ, also jodwasserstoffs.

Methylmorphin, welches isomer aber nicht identisch mit jodwasserstoffs. Codein ist. Entzieht man dem Salz das Jod mittelst Silberoxyd, so erhält man eine dem Aethylmorphin in jeder Beziehung ähnliche, von dem Codein aber sehr verschiedene Base. Jodmethyl wirkt, wie es jedoch scheint verwickelter als einfach substituirend, noch weiter auf das Methylmorphin ein. — Chloramyl wirkt auf Morphin nicht in analoger Weise wie Jodmethyl oder Jodäthyl ein. Nach 14 tägigem Erhitzen hatte sich nur salzs. Morphin gebildet, wie How annimmt, unter gleichzeitigem Auftreten von Amylalkohol.

Bei zweistündigem Erhitzen von Codein, Jodäthyl und absolutem Alkohol in einer verschlossenen Röhre auf 100° entsteht eine reichliche Menge einer weißen, in Wasser leicht löslichen und daraus in seideglänzenden Nadeln krystallisirbaren Masse von jodwasserstoffsaurem Aethylcodein C. H. NO., HJ. In der Lösung dieses Salzes erzeugen Kali oder Ammoniak keine Fällung; durch Behandlung mit Silberoxyd erhielt How eine stark alkalische Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen dunkelfarbigen, amorphen, halbdurchscheinenden Rückstand hinterließ. Dieser Rückstand, in absolutem Alkohol gelöst und nochmals 24 Stunden lang mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, lieferte verwickeltere

Codeïn ; Acthylcodein. Zersetzungsproducte, deren Studium von How nicht weiterverfolgt wurde.

Basen aus Peganum Harmala.

Im Jahresbericht für 1847 und 1848, S. 636, wurde ein Untersuchung von Fritzsche über die in den Samevon Peganum Harmala enthaltenen organischen Basen mit Fritzsche berechnete aus seinen Analyse getheilt. damals die unwahrscheinliche Zahl von 27 Atomen Kohle stoff im Aequivalent dieser Basen. Gerhardt (Jahresberger) f. 1849, 387, Note) hielt es für wahrscheinlich, dass == ie 28 Atome Kohlenstoff enthalten. Fritzsche (1) hat n bei der wiederholten Analyse gefunden, dass die Harma Labasen alle Ein Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten, als früher berechnete. Die Verbrennungen geschahen in dem Apparat von Hess mittelst Kupferoxyd, in der Art, des s erst gegen das Ende der Operation Sauerstoffgas eingeleitet wurde. So wurde für das Harmalin die Formel CoaH14N2O2. für Harmin C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und für Nitroharmalidin C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> festgestellt:

Harmalin Harmin Nitroharmalidin C, H, N,O, C,4H,,N,O, C, . H, N, O, berecks met berechnet gefunden berechnet gefunden 60,27 C 72,90—72,83 72.93 73.73 73.78 73.62 60.13 60.31 5,01 6,52 5,62 5,64 5,64 4,94 4,91

Die früheren Analysen der Verbindungen dieser Basen ergeben, nach obigen Formeln berechnet, hinlängliche Uebereinstimmung.

Für das Nitroharmalidin, dessen Bildung durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Harmalise Fritzsche früher (2) beschrieben hat, giebt er jetzt (3) die nachstehende Darstellungsmethode an, bei welcher die Anwendung des Alkohols vermieden ist. Man läßt eine Auflösung von 1 Th. Harmalin in 2 Th. Wasser und eine

<sup>(1)</sup> Petersb. Acad. Bull. XII, 17; J. pr. Chem. LX, 359; Phar Centr. 1853, 987; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 827. — (2) Jahresberf. 1847 u. 1848, 642. — (3) Petersb. Acad. Bull. XII, 38; J. pr. Chessel LX, 414; Pharm. Centr. 1854, 2; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 328; Chem. Gaz. 1854, 161.

genügenden Menge Essigsäure in einem dünnen Strahl Basen aus 24 Th. siedende Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. Peganum fließen. Wenn die stürmische Entwickelung rother Dämpfe nachlässt, lässt man rasch erkalten und fügt überschüssiges Alkali zu, wodurch Nitroharmalidin gefällt wird, während ein als hauptsächlichstes Nebenproduct gebildetes Harz aufgelöst bleibt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Chlornatrium salzs. Nitroharmalidin gefällt, das nach dem Auswaschen mit gesättigter Chlornatriumlösung in wässeriger Lösung durch ein Alkali zerlegt wird.

Bei längerer Einwirkung oder stärkerer Concentration der Salpetersäure erhielt Fritzsche eine neue, von ihm als Nitroharmidin benannte Base, die auch direct aus Nitroharmalidin durch Einwirkung der Salpetersäure gewonnen werden kann. Lässt man die Auflösung von Harmalin in 2 Th. Wasser und Essigsäure in 12 Theile siedende Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. einfließen, so enthält die Flüssigkeit nach kurzem Sieden nur Nitroharmidin, neben einem in Alkalien löslichen harzartigen Körper. Man kühlt die salpeters. Lösung nach vollendeter Einwirkung rasch ab und versetzt sie mit überschüssigem ätzendem Alkali, wo Nitroharmidin neben wenig Harz mit tiefgelber Farbe gefällt wird. War die Salpetersäure chlorhaltig, so enthält der Niederschlag noch eine andere Base. Man reinigt das Nitroharmidin durch Auflösen in salzsäurehaltigem heifsem Wasser und Vermischen des Filtrats mit concentrirter Salzsäure, bis eine durch Ausscheidung mikroscopischer Krystalle bewirkte Trübung entsteht. Bei ruhigem Stehen scheidet sich das meiste Nitroharmidin als salzs. Salz in nadelförmigen Krystallen aus, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Aus ihrer kochenden wässerigen Lösung schlägt tropfenweise zugeetztes Ammoniak die Base in gelben Flocken nieder, die sich in der siedenden Flüssigkeit in feine Nadeln verwandeln. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol werden ganz rein erhalten. Das Nitroharmidin ist schwefelBasen aus Peganum Harmala. gelb, wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser lich; es löst sich auch in Alkohol, heißem Steinkohl und Steinöl, aber nur wenig in Aether. Seine ß schmecken schwach, rein bitter. Die Analyse ergab Formel C<sub>26</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, wonach es also 2 At. Wasser weniger als das Nitroharmalidin enthält. Es ist Han worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpeters ersetzt ist. Es gelang jedoch Fritzsche nicht, Ha in Nitroharmidin zu verwandeln.

Das salzs. Nitroharmidin, C<sub>26</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, HCl + 4 scheidet sich in feinen Nadeln ab, wenn man eine . lösung der Base in Essigsäure oder in salzsäurehalt Wasser mit concentrirter Salzsäure vermischt. Concent Lösungen erstarren zu einem breiartigen Magma. Platinchlorid bildet das salz. Nitroharmidin ein schwe liches, in nadelförmigen oder blattartigen Prismen krys sirendes Doppelsalz; Quecksilberchlorid erzeugt dami der Kälte gallertartige Flocken, in heißer verdür Lösung hellgelbe, mikroscopische, büschelförmig verein Nadeln eines Doppelsalzes. Bromwasserstoffs. Nitroham fällt beim Vermischen des essigs. Salzes mit Bromnatri lösung in gelben, seideglänzenden Nadeln nieder. jodwasserstoffs. Salz bildet sich in ähnlicher Weise. I Verbindung mit Blausäure scheint das Nitroharmidin n einzugehen; Blutlaugensalz fällt aber aus einem Salz Base in kochender (oder kalter verdünnter saurer) Lös hellbraune, mikroscopische, prismatische, in Wasser wenig lösliche Krystalle des Doppelcyanürs aus. licher Weise verhalten sich die Nitroharmidinsalze zu Fer cyankalium. Vermischt man essigs. Nitroharmidin koch mit Cyanquecksilber, so erhält man gelbe prismatis Krystalle eines Doppelsalzes. Schwefelblaus. Nitroharm bildet feine, fast farblose Krystallnadeln. Schwefels. M harmidin erhält man in hellgelben Nadeln beim Auss der frisch gefällten Base in einer unzureichenden Me verdünnter Schwefelsäure; aus der mit viel concentris

Schwefelsäure vermischten Flüssigkeit setzt sich ein saures Salz ab. Das salpeters, Salz ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer löslich in verdünnter Salpetersäure, weshalb durch Salpetersäure die anderen Salze der Base gefällt Versetzt man mit kaltem Wasser angerührtes frisch gefälltes Nitroharmidin mit wenigen zur Lösung unzureichenden Tropfen Salpetersäure und dann vorsichtig mit verdünntem Ammoniak bis zur beginnenden Ausscheidung der Base, so setzt sich aus dem Filtrat beim Stehen eine von Fritzsche für ein basisches Salz gehaltene Verbindung ab, die unter dem Mikroscop in langen gewundenen und verflochtenen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehenden Bändern erscheint. Essigs. Nitroharmidin scheidet sich in gelben durchsichtigen regelmäßigen Krystallen aus einer Lösung der Base in einer kochenden Mischung von Alkohol und concentrirter Essigsäure aus. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Ausscheidung der Base. Lösungen von Nitroharmidinsalzen geben mit neutralem und saurem chroms. Kali krystallinische Niederschläge der entsprechenden chroms. Salze, die sich ähnlich wie das chroms. Harmalin verhalten. Auch mit Silberoxyd geht das Nitroharmidin eine ähnliche Verbindung ein, wie das Nitroharmalidin (1); man erhält sie beim Vermischen einer Lösung von salpeters. Silberoxyd-Ammoniak mit einer vollkommen neutralen Lösung von salpeters. Nitroharmidin als dunkel-orangerothe Gallerte. — Vermischt man Auflösungen von Jod und Nitroharmidin in Alkohol oder in Steinkohlenöl, so erhält man eine Verbindung von Jod mit der Base, das Jodnitroharmidin, als gelbbraune mikroscopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether und Steinkohlenöl sehr schwer löslich sind. Diese Verbindung, deren Analyse zur Formel C20H11N2O6J2 führte, verliert bei 100° kein Jod, wohl aber wird sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Mit Salz-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 386.

säure scheint das Jodnitroharmidin ein schwarzes krystall nisches, leicht zersetzbares Salz zu bilden; heiße concertrirte Essigsäure giebt damit eine braune, beim Erkalt dunkle Krystalle ausscheidende Lösung; in concentrirt alkoholischer Blausäure ist es reichlich löslich. und Brom verbinden sich, wie es scheint, nicht direct dem Nitroharmidin.

Helleborin.

W. Bastick (1) giebt an, in der Wurzel von He ZZ. borus niger einen krystallinischen stickstoffhaltigen Kör pe gefunden zu haben, den er Helleborin nennt. Sein Verfah rewar folgendes. Die zerkleinerte Wurzel wurde mit Alkohol. der mit 1/50 concentrirter Schwefelsäure angesäuert war, extrahirt, der Auszug mit gebrannter Magnesia gesättigt, das Filtrat schwach mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem filtrirt. Von der alkoholischen mit Wasser vermischten Lösung wurde der Alkohol abdestillirt, das abgeschiedene Harz abfiltrirt, die wässerige Flüssigkeit sodann mit einem großen Ueberschufs an kohlens. Kali versetzt und mit dem doppelten Volum Aether geschüttelt. Die Aetherlösung hinterliefs beim Verdunsten einen weißen krystallinischen Körper, leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether, bitter und scharf wie die Wurzel schmeckend, nicht flüchtig und mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak entwickelnd. Seine Auflösung wurde weder von essigs. Bleioxyd, noch von Quecksilberchlorid oder Jodkalium gefällt.

Alkohole

Bemerkungen zur Geschichte der aus Alkoholradicalen Gehorigen und Metallen bestehenden Verbindungen, Prioritätsreck verbindungen von Al-mationen betreffend, hat Löwig (2) veröffentlicht.

Cahours und Riche (3) haben im Auschluss an ihre Stannmethyl. Untersuchung über das Stannäthyl (4) auch die Verbin-

<sup>(1)</sup> Pharm. J. Trans. XII, 174; J. pharm. [3] XXIII, 205 u. XXIV. 159. - (2) J. pr. Chem. LX, 348. - (3) Compt. rend. XXXVI, 1001; J. pr. Chem. LX, 355; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 316; Pharm. Centr. 1853, 485. — (4) Jahresber. f. 1852, 576.

dungen des Stannmethyls SnC2H3 uutersucht. Nach 15-Stannmethyl. bis 20 stündigem Erhitzen von Jodmethyl mit Zinn in verschlossenen Röhren auf 150 bis 180° ist die Einwirkung der beiden Substanzen vollendet, und die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit wird beim Erkalten fest. Destillation giebt diese Masse eine von 1950 an übergehende farblose, stark riechende, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit, und gegen 220 bis 225° geht das Meiste (etwa 3/4 der angewendeten Substanz) über, welcher letztere Antheil des Destillats beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse wird. Durch Schmelzen dieser Masse, theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des noch Flüssigen erhält man schöne schief-rhombische Prismen von Jod-Stannmethyl Sn C2H3, J, welches bei 34° schmilzt, in Wasser ziemlich, in Alkohol noch mehr, in Aether nach allen Verhältnissen löslich ist. Aus der wässerigen Lösung desselben wird dn rch Ammoniak das Stannmethyl-Oxyd als weisser amorpher Niederschlag gefällt, welcher in überschüssigem Ammorniak unlöslich, in überschüssigem Kali löslich, in Alkohol un d in Aether unlöslich ist, und sich in Säuren leicht unter Bildung krystallisirbarer Salze (über welche Cahours und Riche außer der Zusammensetzung Nichts Näheres mittheilen) löst. - Die sich gleichzeitig mit dem Jod-Stannmethyl bildende, gegen 2000 siedende, durchdringend rie-Chende Flüssigkeit ist die Jodverbindung eines mit dem Stannmethyl polymeren Radicals Sn<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>II<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; sie giebt mit Ammoniak ein Oxyd, welches gleichfalls mit Säuren krystallisirbare Salze bildet.

Hinsichtlich des Stannäthyls machen Cahours und stannathyl. Riche noch die nachträgliche Mittheilung, dass das kohlens., das oxals. und das phosphors. Salz unlöslich sind, das essigs., das weins. und das ameisens. hingegen in Wasser ziemlich löslich und krystallisirbar. Schwefel-Stannäthyl acheidet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod-Stannäthyl in farblosen Tröpfehen ab, die nur langsam erstarren und unlöslich in Wasser, löslich in Alhohol

steht außer dem Jod-Stannäthyl noch eine kleine Men eines nach Rettig riechenden Oels, das sich in größer Menge bildet, wenn die Einwirkung schon nach einig Stunden unterbrochen wird; es ist Sn<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, J, die Jverbindung von Löwig's Metylenstannäthyl (1), und gmit Ammoniak ein amorphes, krystallisirbare Salze bildes Oxyd. — Phosphorzinn giebt bei seiner Einwirk auf Jodäthyl außer dieser Verbindung Sn<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, J u Jod-Stannäthyl noch eine der flüssigen, schon durch Löwigerhaltenen Jodverbindungen.

Stannamy I.

Jodamyl wird durch Zinn bei 180° nicht zersetzt, wohl aber bei 220 bis 240°; die Producte haben Cahours und Riche noch nicht näher beschrieben.

Bleifthyle.

Kupfer, Arsenkupfer und Phosphorkupfer scheinen nach Cahours und Riche auf Jodäthyl nicht einzuwirken; Blei hingegen werde durch das Letztere leicht angegriffen.

Aus einer größeren Untersuchung über die Bleiäthyle theilt Löwig (2) zunächst folgende, auf das Methylumbäthyl Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub> bezügliche Resultate mit. Jodäthyl wirkt auf eine aus 1 Natrium und 6 Blei bestehende, dem Zinnnatrium (3) entsprechend bereitete Legirung bald lebhaft ein; schüttelt man nach beendigter Reaction das Product mit Aether und läßt die ätherische Lösung bei abgehaltener Luft verdampfen, so bleibt ein Gemenge von Radicalen zurück, deren Trennung wegen zu großer Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften sich nicht ausführen läßt. Diese Radicale sind farblos, ziemlich dünnflüssig, flüchtig nicht sehr stark riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether; sie rauchen nicht an der Luft, brennen aber nach dem Anzünden unter Entwickelung eines starken Dampfs von Bleioxyd; mit Salpetersäure über-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1852, 585. — (2) J. pr. Chem. LX, 304; Åns. Ch. Pharm. LXXXVIII, 318; Pharm. Centr. 1854, 200; Arch. ph. nst. XXV, 79. — (3) Jahresber. f. 1852, 577.

cossen entzünden sie sich, und beim Zusammenbringen mit Bielkibyle. od und besonders mit Brom explodiren sie heftig. Bei lem Verdunsten ihrer Lösung in Weingeist oder Aether n der Luft scheidet sich ein weißes amorphes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches, mit Säuren krystallisirare Salze bildendes Pulver aus, und in der Lösung findet ich das Oxyd des Methplumbäthyls Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, welches Radical bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Bleinatrium vorzugsweise gebildet wird. - Wird zu der weingeistigen jösung des Radicalgemenges eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpeters. Silberoxyd gesetzt, so lange reduirtes Silber sich ausscheidet, und das Filtrat (welches saleters. Methplumbäthyl-Oxyd enthält) mit einer weingeistien Kalilösung und dann mit Aether geschüttelt, und die inf Zusatz von Wasser abgeschiedene ätherische Schichte n einem Destillationsapparat verdunstet, so bleibt das Methplumbäthyl-Oxydhydrat als ein dickes Oel, das nach iniger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Basis fühlt sich schlüpfrig an, ist in Weingeist und in Lether leicht, in Wasser wenig löslich; sie ist flüchtig, so las an einem darüber gehaltenen mit Salzsäure befeucheten Glasstab weiße Nebel entstehen; beim Erwärmen ildet sie weiße, zum Nießen reizende Dämpfe. Ihre Löungen reagiren stark alkalisch, und schmecken unangenehm charf und ätzend. — Das kohlens. Salz Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O, CO<sub>2</sub> rhält man bei langsamem Verdunsten einer weingeistigen ösung des Oxyds an der Luft in glänzenden, harten, rennend schmeckenden kleinen Krystallen; es ist fast unislich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und in Aether; on salzsäurehaltigem Weingeist wird es leicht unter Aufrausen gelöst. – Das schwefels. Salz Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O, SO<sub>5</sub> rhält man rein durch Zutröpfeln von Schwefelsäure zu der reingeistigen Lösung der Base, so dass diese im Ueberchusse bleibt, wo es sich als weißer krystallinischer Nieerschlag ausscheidet; es ist fast unlöslich in Wasser, absoatem Weingeist und Aether, löst sich aber leicht in mit

į.,

Bleikthyle. etwas Schwefelsäure oder Salzsäure versetztem Weingei aus der sauren Lösung krystallisirt es in ziemlich groß glänzenden, harten octaëdrischen Krystallen. - Das peters. Salz Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>8</sub>O, NO<sub>5</sub> bleibt beim Verdunsten wie oben angegeben erhaltenen weingeistigen Lösung ses Salzes als ein farbloses, butterartig riechendes und b nend schmeckendes dickes Oel zurück, welches nach ein Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden M erstarrt; es löst sich leicht in Aether und in Wein (bei längerem Erwärmen der letzteren Lösung scheidet etwas salpeters. Bleioxyd aus), und zersetzt sich beim hitzen unter schwacher Verpuffung. - Die Chlorverbin Pb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Cl erhält man durch Fällen der Lösung schwefels. Salzes in mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist mittelst Chlorbaryum, Schütteln mit Aether, scheiden der ätherischen Lösung der Chlorverbindung mit telst Wasser und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung; sie krystallisirt in langen, stark glänzenden, in Aether und in Weingeist leicht löslichen Nadeln, die bei schwachem Erwärmen stark senfölartig riechen, und in einer engen Glasröhre erhitzt schon bei niederer Temperatur unter Ausscheidung von Chlorblei und reducirtem Blei verpuffen -Die Bromverbindung Pb2(C4H5)3, Br wird ebenso erhalten, durch Zusatz von weingeistiger Bromkaliumlösung zu der Lösung des schwefels. Salzes in mit Schwefelsäure versetztem Weingeist, und krystallisirt aus der ätherischen Lösung gleichfalls in Nadeln. — Sucht man die Jodverbindung in entsprechender Weise; wie die Bromverbindung darzustellen, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung Jodblei ab; bei raschem Verdunsten dieser Lösung bleibt ein durchdringend riechendes farbloses Oel, aus welchem sich gleichfalls bald Jodblei abscheidet Wird dieses noch unzersetzte Oel mit Wasser destillirt, 50 tritt die Ausscheidung von Jodblei sogleich ein, und mit dem Wasser destillirt eine farblose, dünnflüssige, sehr stechend und senfölartig riechende, sich nicht mehr von

E

selbst zersetzende Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung der Formel Pb<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>12</sub>, J<sub>3</sub> entsprach.

E. Schüler (1) versuchte Cadmiumäthyl zu erhalten. Nach 2 stündigen Erhitzen von granulirtem Cadmium und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120 bis 150° und nachherigem langsamem Erkalten der Röhre zeigte sich diese mit gelblichweißen Krystallblättern vom Ansehen des Jodcadmiums erfüllt und die Flüssigkeit schien verschwunden; beim Erkalten des einen Endes der Röhre auf condensirte sich darin eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, die in der zugeschmolzenen Röhre bei der Wärme der Hand kochte. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes, von Jod und von Cadmium freies Gas; der Rückstand in der Röhre zeigte beim Ausspülen mit wasserfreiem Weingeist nochmals lebhafte Gasentwickelung. - Schüler glaubt, dass das Cadmium unter diesen Umständen aus dem Jodäthyl ws von Frankland als Aethyl betrachtete, bei 3 Atmosphären Druck condensirbare Gas abscheide.

Nach Cahours und Riche (2) wirkt Arsen auf Jod-Arsenäthyle. 
äthyl und Jodmethyl ein, und giebt dem Stibäthyl und dem 
Stibmethyl entsprechende Verbindungen, die unerträglich 
knoblauchartig riechen und sich bei geringer Erwärmung an 
der Luft entzünden. Arsenzink wird durch Jodäthyl rasch 
ungegriffen, und giebt eine weiße krystallisirbare Verbindung 
AsC<sub>12</sub>H<sub>15</sub>, J + ZnC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, J. Arsenkalium erhitzt sich in 
Berührung mit Jodäthyl bis zum Sieden des letzteren, und 
s bilden sich leicht entzündliche Producte.

Landolt (3) hat Untersuchungen über die Arsenithyle angestellt, Verbindungen aus Arsen und Aethyl,

Cadmian Etayl.

<sup>(1)</sup> In der S. 367 angef. Abhandl. — (2) In der S. 482 angef. Abandl. — (3) Unters. über die Arsenäthyle (Inauguraldissertation), Bresau 1853; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 301; J. pr. Chem. LX, 385; Tharm. Centr. 1853, 913. 929; Chem. Gaz. 1854, 81. 102; Ann. ch. hys. [3] XLI, 95; Instit. 1854, 207; Arch. ph. nat. XXV, 390.

488

Arsenskthyle: welche bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium (1) sich bilden.

In kleinen Kolben wurde ein Gemenge von feingepulvertem Arsennatrium (2) und der 4- bis 5fachen Menge Quarzsand mit Jodäthyl durchfeuchtet, und jeder Kolben sogleich mit einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wie ihn Löwig und Schweizer (3) zur Darstellung des Stibäthyls anwendeten, verbunden; es trat sogleich Einwirkung und Erwärmung ein, so dass ein großer Theil des Jodäthyls abdestillirte; es wurde dann wiederholt Jodäthyl zu dem Rückstand gesetzt, bis keine Einwirkung mehr einstrat, bei gelinder Erwärmung das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und bei stärkerer Hitze die gebildeten Arsenäthyle übergetrieben; Behus des Auffangens der letzteren wurde innerhalb des mit Kohlensäure gefüllten Apparats die Vorlage gewechselt. — So wurde eine farblose, uner-

(1) Das Arsennatrium bereitet Landolt durch Erhitzen von fein zerriebenem (das Stäuben beim Reiben kann durch Benetzen mit Weingeist verhindert werden) Arsen in einem gut verschliessbaren Porcellantiegel, der in einem gleichfalls verschliessbaren hessischen Tiegel steht, in einem sehr gut ziehenden Ofen bis zum Erscheinen von Arsendämpfen, Wegnehmen der Kohlen in diesem Zeitpunkt, Eintragen von etwas Natrium, wo die Verbindung unter Feuererscheinung eintritt und der Tiegel sogleich zu verschließen ist, nachheriges Zusetzen von neuen Mengen Natrium (im Ganzen auf 1 Th. Arsen etwa 1 Th. Natrium) unter Umrühren, bis die Masse anfängt flüssig zu werden. Es ist vortheilhaft, die Natriumstücke mit dem anhängenden Steinöl anzuwenden; iberhaupt ist der Zutritt der Luft möglichst zu beschränken und die ganze Operation möglichst schnell auszuführen. Nach langsamem Erkalten des Tiegels zeigt das darin enthaltene Arsennatrium auf den frischen Bruchflächen krystallinisches Gefüge und silberweiße Farbe, oft aber ist es theilweise amorph und leberbraun; es ist spröde, oxydirt sich an der Luft bald, läst sich aber in mit Quarzsand vollgefüllten verschlossenen Flaschen lange erhalten; mit Wasser zusammen und schon an feuchter Luft entwickelt es Arsenwasserstoffgas, - (2) Das Pulvern ist wegen der Entwickelung von Arsenwasserstofigas möglichst schnell auszuführen; das Arsennatrium entzündet sich bei dem Stoßen, wenn nicht gleich von Anfang an etwas Sand sugesetzt wird. - (3) Jahresber. f. 1850, 470.

•

träglich riechende und die Augen stark zum Thränen reizende, an der Luft stark rauchende und dann (namentlich
leicht auf Filtrirpapier) sich unter Verbreitung von Dämpfen von arseniger Säure entzündende Flüssigkeit erhalten,
die der fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen wurde. Das zwischen 60 und 138° Uebergehende enthielt noch Jodäthyl und erstarrte nach einiger
Zeit zu Krystallen der Jodverbindung von Arsenäthylium,
As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, J (1); das bei 140 bis 185° Uebergehende war
Arsentriäthyl As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, das bei 185 bis 200° Uebergehende
ein Gemenge von Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl, und die
dann noch neben etwas metallischem Arsen rückständige
farblose, stark rauchende Flüssigkeit fast reines Arsenbiäthyl
As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Bei dem vorhergehenden Verfahren wurde vorzugsweise Arsentriäthyl erhalten; für die Gewinnung des Arsenbiäthyls zeigte sich folgende Methode als zweckmäßiger. Das Gemenge von Arsennatrium und Quarzsand wurde in kleinen Kolben, auf welche sogleich eine Destillationsröhre auf gesetzt wurde, bei möglichstem Abschluß der Luft wieder holt, bis keine Einwirkung mehr erfolgte, mit Jodäthyl besteuchtet. Der Rückstand in den Kolben wurde rasch in eine Aether enthaltende und mit Kohlensäure gefüllte Flasche racht und darin geschüttelt, die nach ruhigem Stehen kleine gewordene Flüssigkeit in ein anderes mit Kohlensäure gefülltes und verschließbares Gefäß abgegossen und der Rickstand mit neuen Quantitäten Aether ausgezogen, der it herische Auszug mit etwas wasserfreiem Weingeist versetzt und der Aether rasch im Wasserbade abdestillirt (2).

<sup>(1)</sup> Diese Krystalle bildeten sich auch allmälig in der Vorlage, in welcher vor dem Ueberdestilliren der Arsenäthyle das überschüssige Jodethyl aufgefangen worden war. — (2) Eine gelbe pulverige Substans, welche sich durch die Einwirkung der Luft bei dem Abgießen der Früssigkeit bildete, wurde bei dem Abdestilliren des Aethers zu einem rothen harzigen, bei etwa 70° schmelzenden und in allen Lösungsmitteln mlöslichen Körper.

490

Arzenhithyle. Die rückständige weingeistige Flüssigkeit, die äußerst angenehm roch und an der Luft stark rauchte, wurde einer Atmosphäre von Kohlensäure mit luftfreiem Wasbis zum Erscheinen starker Trübung versetzt, nach 🕰 Klären von dem ausgeschiedenen ölartigen Körper abs gossen und mit vielem Wasser vermischt, wo Arsenbicie als öliges, schwach-grünlichgelbes Fluidum von durchdra gendem, die Augen stark zum Thränen reizendem Geruc 3 vollständig ausgefällt wurde. Bei allen diesen Operation wie auch bei dem Trennen des Arsenbiäthyls (welches a. = besten unter einer Schichte luftfreien Wassers aufbewah wird) von der überstehenden Flüssigkeit ist die Luft mölichst vollständig abzuschließen, weil sich sonst sogleich rothes, die Reindarstellung des Arsenbiäthyls sehr erschwe rendes Pulver bildet. In der über dem Arsenbiäthyl über stehenden Flüssigkeit war Jod-Arsenäthylium enthalten entstanden durch die Vereinigung von Jodäthyl (von wel chem in dem Inhalt der Kolben vor der Behandlung mis-Aether noch ein Ueberschuss enthalten sein muss) mit Arsentriäthyl, nebst einigen anderen arsenhaltigen Verbindungen, deren Reindarstellung indes nicht gelang. - Der = mit Aether ausgezogene Inhalt der Kolben gab an wasserfreien Weingeist neue Mengen arsenhaltiger organisches Verbindungen ab, die beim Verdunsten der Flüssigker theils in fester, theils in öliger Form zurückblieben, sic aber nicht in reinem Zustand erhalten ließen. Bei der trock = nen Destillation der ganzen Masse dieser Verbindunger wobei die Luft zutreten konnte, ging neben einer wässerige Flüssigkeit noch eine große Menge eines öligen, sehr angenehm riechenden, in Wasser unlöslichen Körpers über. welcher sich bei mehrtägigem Stehen in eine untere jodhaltige dickflüssige Schichte und eine obere jodfreie leichter bewegliche sonderte. Die obere Schichte war nach dem Schütteln mit etwas Wasser und Trocknen durch Chlorcalcium eine schwachgelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruck

öslich in Wasser, mischbar mit Weingeist und mit Aether, Arsenbale.

1 ergab die Zusammensetzung As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, also die

1 Arsentriäthyl-Oxyds.

Hinsichtlich der einzelnen Arsenäthyle und ihrer Verdungen ist Landolt zu folgenden Resultaten gekommen.

Das Arsenbiäthyl As(C4H5)2, das Kakodyl der Aethylhe, ist eine schwach gelbliche, das Licht stark brechende issigkeit von durchdringendem knoblauchartigem Geruch, werer als Wasser, mit Wasser nicht mischbar, in Weinst und in Aether leicht löslich, zwischen 185 und 190° Lend. Das nach dem ersten Verfahren durch Destil-On erhaltene Arsenbiäthyl entzündet sich auf Holz oder Dier sogleich an der Luft, das nach der zweiten Methode der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällte erst, an es auf 180º erhitzt wird. Bei unvollkommener Vermung des Arsenbiäthyls, wie auch bei Oxydation des->en mittelst verdünnter Salpetersäure, entsteht stets eine be, dem Erytrarsin Bunsen's entsprechende Substanz, getrocknet ein braunes Pulver bildet, welches an der Et allmälig weiss wird, in Wasser, Weingeist und Aether öslich ist und viel Arsen enthält. Eine weingeistige sung von Arsenbiäthyl reducirt das Silber aus der Löig des salpeters. Salzes, das Quecksilber aus dem Queckveroxyd. Das Arsenbiäthyl vereinigt sich direct unter armeentwickelung mit Chlor, Brom und Jod, auch mit awefel; concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Feuercheinung; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte ht ein, aber beim Erwärmen entwickelt sich schweflige are; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein. Wie das sprechende Kakodyl As(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vereinigt sich auch das senbiäthyl mit 1 At. Sauerstoff, Chlor u. a.; ob auch rbindungen mit 3 At. dieser Körper existiren, betrachtet ndolt noch nicht als entschieden. Die Verbindungen Arsenbiäthyls sind flüssig, von widerlichem, die Augen ck zu Thränen reizendem und lange haftendem Geruch. Jod-Arsenbiäthyl As(C4H5)2, J erhält man durch Sät-

recellarie tigen einer ätherischen Lösung des Radicals mit ätherischer Jodlösung und Verdunsten dieser Flüssigkeit bei abgehaltener Luft als ein gelbes, in Aether und in Weingeist leicht lösliches, mit Wasser aber nicht mischbares Oel, welches an der Luft nicht raucht, beim Erhitzen ziemlich schwer unter Entwickelung von Joddämpfen verbrennt, durch Salpetersäure und Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Seine weingeistige Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber, mit wässerig - weingeistiger Quecksilberchloridlösung keine Fällung. - Das Arsenbiäthyl scheint zur Bildung von Doppelverbindungen eben so geneigt zu sein, als das Kakodyl.

Das Arsentriäthyl As(C4H5)3 ist eine farblose, das Licht sehr stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unangenehm, dem Arsenwasserstoff ähnlich riecht, sich mit Weingeist und Aether leicht mischt, in Wasser aber unlöslich ist. Es kommt bei 736mm Barometerstand bei 1400 ins Sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig bis 180°, während sich eine kleine Menge metallischen Arsens ausscheidet. Sein spec. Gew. im flüssigen Zustande ist 1,151 bei 16°,7, seine Dampfdichte wurde gefunden = 5,278 (berechnet für eine Condensation auf 4 Volume 5,626). An der Luft raucht es und erwärmt es sich; es entzündet sich indess meist nur, wenn man es gelinde erhitzt. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter starker Feuererscheinung und Explosion; Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. löst es langsam unter schwacher Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpeters. Arsentriäthyl-Oxyd (ein dem Erytrarsin ähnliches Product wird weder hierbei noch bei der Oxydation des Arsentriäthyls durch den Sauerstoff der Luft gebildet). Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich und reducirt sie beim Erwärmen zu schwefliger Säure. Die Oxyde der edlen Metalle reducirt es nicht. In seinen Werbindungen entspricht es dem Stibäthyl, vereinigt sich wie dieses mit 2 At. Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, und giebt mit 2 At. Sauerstoff eine Basis, welche 2 At. Säure

sättigt. - Arsentriäthyl-Oxyd As(C4H5), O2 bleibt bei lang-Arsenathyle. samem Verdunsten einer ätherischen Lösung des reinen Radicals an der Luft als beinahe farblose ölige, schwach knoblauchartig riechende, in Weingeist und in Aether lösliche. in Wasser unlösliche Flüssigkeit, doch nicht im ganz reinen Zustand, zurück; eine andere Darstellungsweise desselben wurde S. 490 f. besprochen. Der Luft ausgesetzt trübt es sich und oxydirt es sich höher, ohne zu rauchen oder sich zu entzünden. Seine weingeistige Lösung reagirt nicht auf Lackmuspapier und giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Es löst sich leicht in mässig verdünnter Niederschlag. Salpetersäure (die zu Syrupdicke concentrirte Lösung giebt bei längerem Stehen zerfliefsliche Krystalle), nicht in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. — Bei mehrwöchentlichem Stehen von reinem Arsentriäthyl in einem lose verschlossenen Glase bildeten sich an der Oberfläche tafelförmige Krystalle, zu welchen allmälig, bei öfterem Hinunterstoßen der Krystalle in die Flüssigkeit, fast alles Arsentriäthyl wurde. Diese Krystalle waren geruchlos, löslich in Aether und in Weingeist, in Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft zu einem in Wasser unlöslichen Oel zerfliessend; sie reagirten sauer und ihre weingeistige Lösung gab mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag; ihre Zusammensetzung blieb unentschieden. Schwefel-Arsentriäthyl As(C4H5)3S2 scheidet sich nach dern Kochen einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl mit Schwefelblumen aus der vom überschüssigen Schwefel ab Regossenen Flüssigkeit beim Erkalten oder nach dem Concentriren in Prismen aus; aus Wasser oder Weingeist umkrystellisirt bildet es kleine federartige Krystalle. Ueber 100° erhitzt schmilzt es und kocht es dann unter Zersetzung. Es schmeckt bitter, ist geruchlos, verändert sich nicht an der Luft, und wird durch Kalilauge selbst beim Kochen nicht zersetzt (im Gegentheil bildet sich beim Kochen von Arsentriäthyl-Oxyd mit wässerigem Fünffach-Schwefelkalium Schwefel-Arsentriäthyl). Concentrirte Salpetersäure wirkt

Arsensthyle heftig darauf ein, oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäu das Arsentriäthyl jedoch nicht vollständig; verdünnte S säure entwickelt damit etwas Schwefelwasserstoff und bil de eine kleine Menge Chlor - Arsentriäthyl. Die wässerige Lösung des Schwefel-Arsentriäthyls fällt aus salpeters. Sil. beroxyd sogleich Schwefelsilber; sie fällt weder essigs Bleioxyd noch Kupfersalze; sie giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul einen schwarzen, allmälig weiß werdenden, mit Quecksilberchlorid einen voluminösen weißen Niederschlage - Bei Zusatz ätherischer Jodlösung zu ätherischer Lösung von Arsentriäthyl, so lange Entfärbung eintritt, scheidet sich Jod-Arsentriäthyl As(C4H5)3J2 in schwefelgelben Flocken aus, die sich an der Luft bald bräunen und zu einer dicken Das Jod - Arsentriäth dunkelen Flüssigkeit zerfliefsen. färbt sich beim Erhitzen in einem Röhrchen dunkel und schmilzt bei 160° zu einer braunen, beim Abkühlen wieder erstarrenden Flüssigkeit, bei 190° bildet es unter theilweiser Zersetzung Dämpfe; es löst sich leicht in Wasser und = 1 Weingeist, schwer in Aether, wird durch Salpetersäure urz d durch Schwefelsäure sogleich unter Abscheidung von Jo-d zersetzt, löst sich in warmer Salzsäure und scheidet sice. beim Erkalten der Lösung wieder unverändert aus, wir durch concentrirte Kalilauge unter Entziehung des Jods z Arsentriäthyl-Oxyd. — Chlor-Arsentriäthyl wurde nur i Spuren erhalten. Bei Zusatz von Wasser zu einer ma concentrirter Salzsäure gemischten weingeistigen Lösun von Arsentriäthyl-Oxyd nimmt die Flüssigkeit einen uner träglichen, die Augen stark angreifenden Geruch an, abe das Arsentriäthyl-Oxyd wird dabei wieder unveründert aus geschieden. Auch durch Zersetzung von Jod-Arsentriäthy mit Quecksilberchlorid wurde die gesuchte Chlorverbindun nicht erhalten.

Arsenüthylam As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> wurde im reinen Zustandnicht dargestellt. Es verbindet sich mit 1 At. Chlor, Brouder Jod zu Salzen, mit 1 At. Sauerstoff zu einer starken Basis, die neutrale und saure Salze bilden kann. Dies

٠,٠

rbindungen des Arsenäthyliums sind krystallisirbar, ver- Arsenäthyle. dern sich nicht an der Luft, sind geruchlos, leicht löslich Wasser, schmecken bitter und scheinen nicht giftig zu n. - Jod-Arsenäthylium As(C4 H5)4J bildet sich bei dem sammensein von Arsentriäthyl und Jodäthyl gewöhnlich 10n nach einigen Stunden, in der Kälte schneller als in · Wärme, und bildet farblose nadelförmige Krystalle, die dem Aufbewahren sich oft etwas dunkel färben, in asser und in Weingeist leicht löslich, in Aether und äthertigem Weingeist unlöslich sind. In chemischer Bezieig verhält sich das Salz wie Jodkalium; durch Salpeterre wird sogleich Jod ausgeschieden, ebenso durch wefelsäure, wobei zugleich Jodwasserstoffsäure weflige Säure frei werden. Beim Erhitzen der Krystalle allen sie zu Pulver und es entwickeln sich weiße, an Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches en sublimirt. Bei dem Zusammenbringen einer wässen Lösung von Jod-Arsenäthylium mit überschüssigem :h gefälltem Silberoxyd bildet sich Jodsilber und in der ung befindet sich Arsenäthylium-Oxyd, welches nach Verdunsten des Filtrats bei möglichst abgehaltener t als weisse, stark alkalisch reagirende, an der Luft sser und Kohlensäure anzichende Masse zurückbleibt; st eine starke Basis, welche Ammoniak schon in der te aus seinen Salzen austreibt und Erden und die Oxyde Ferer Metalle aus ihren Lösungen fällt. — Chlor-Arsenlium wird am besten durch Sättigen einer Lösung von enäthylium-Oxyd mit verdünnter Salzsäure bereitet (1); der abgedampften Flüssigkeit erhält man zerfliefsliche, r schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, Lether unlösliche Krystalle As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl + 8 HO. ifach-schwefels. Arsenäthylium-Oxyd wurde durch Fäl-

<sup>(1)</sup> Beim Zusammenbringen der Lösungen von Jod-Arsenäthylium Quecksilberchlorid wird nicht Jodquecksilber, sondern eine weiße elverbindung gefällt.

.

lung von Jod-Arsenäthylium durch eine Lösung von schw fels. Silberoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure en hielt, erhalten; das Filtrat hinterliefs nach dem Abdampse körnige Krystalle, nach mehrmaligem Umkrystallisire As(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O, SO<sub>3</sub> + HO, SO<sub>3</sub>. Es ist leicht löslich in Was ser und in Weingeist, schwer löslich in Aether, schmeck anfangs sauer, dann bitter, schmilzt beim Erhitzen in einer Röhrchen und liefert dann saure, sich an der Lust nick entzündende Dämpse.

Stibäthyl.

Löwig (1) hat Mittheilungen über einige Stibäthy verbindungen gemacht. Wird dem Rückstand einer fre willig verdunsteten ätherischen Lösung des Stibäthyls de gebildete Stibäthyl-Oxyd durch eine Mischung von Wei geist und Aether entzogen, so bleibt ein weißes amorph Pulver, welches von Löwig früher (2) als Aethylstibylsän bezeichnet worden war. Aus derselben Verbindung bestel größtentheils der weiße Rauch, welchen Stibäthyl an de Luft vor der Entzündung bildet. Diese Verbindung is bei 100° getrocknet, Sb(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 2 SbO<sub>3</sub>. Sie schmed bitter, ist in Wasser und in Weingeist löslich; die ka bereitete dünnflüssige wässerige Lösung wird beim Erwä men dickflüssig wie Stärkekleister, und trocknet zu ein porcellanartigen Masse ein, die beim Behandeln mit Wass etwas Antimonoxyd hinterläfst; bei Zusatz von concentrirt Salzsäure zu der weingeistigen Lösung scheidet sich Chlo Stibäthyl aus, und die überstehende Flüssigkeit enthä Chlorantimon SbCl, gelöst. Durch Digeriren der Verbi dung mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen erhi man Krystalle von salpeters. Stibäthyl-Oxyd. - Schwefe wasserstoff fällt aus der wässerigen Lösung der vorhe gehenden Verbindung einen hellgelben, unangenehm me captanartig riechenden Niederschlag, der über Schwefelsäu

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 352; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 32; Pharm. Centr. 1854, 211. Löwig's frühere Untersuchungen über Sti äthyl vgl. im Jahresber. f. 1850, 470 ff. — (2) Jahresber. f. 1850, 47

getrocknet hellgelb ist, bei 100° aber braunroth wird. Er stiblishyl. ist Sb(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 2 SbS<sub>3</sub>; dieselbe Verbindung kann direct erhalten werden, durch Eintragen von frisch gefälltem Schwefelantimon SbS, in eine Lösung von Schwefel-Stibathyl, so das letzteres im Ueberschusse bleibt. Schwefelverbindung wird durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt; beim Uebergiessen derselben mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefels. Stibäthyl-Oxyd Schwefelantimon SbS, aus. Bei der Destillation dieser Verbindung geht Schwefeläthyl über.

C. A. Joy (1) hat Untersuchungen über das von Lö- Belenkthyl. wig (2) zuerst durch Einwirkung von trockenem Selenkalium auf oxals. Aethyloxyd erhaltene Selenäthyl angestellt. Er bereitete es durch Destillation einer Lösung von Einfach-Selenkalium mit ätherschwefels. Kali (3); das Selenäthyl bildete eine klare, blassgelbe, scheusslich riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und damit nicht mischbar, angezündet unter Verbreitung rother Selendämpse verbrennend. Auch das Selenäthyl verhält sich, dem Telluräthyl (4) entsprechend, wie ein organisches Radical. -Salpeters. Selenäthyl-Oxyd entsteht, unter Entwickelung von Stick oxyd, beim Auflösen von Selenäthyl in warmer mäßig concentrirter Salpetersäure; bei stärkerem Concentriren der Lösung zersetzt es sich. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure Chlor-Selenäthyl SeC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl als ein blassgelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus, welches im reinen Zustand geruchlos zu sein scheint, und in Wasser und namentlich in Salzsäure etwas löslich ist. Bei längerem Verweilen des Selenäthyls in der salpetersäure- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit bildeten sich einmal unter nicht näher ermittelten Umständen farblose, in Wasser und in Weingeist

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 35; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 847; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 342. — (2) Pogg. Ann. XXXVII, 552. (3) Diese Methode hatte Löwig später (Chemie der organ. Verb., 2. Aufl., II, 432) angegeben. — (4) Jahresber. f. 1851, 509; f. 1852, 590.

Jahrenberleht f. 1868.

Selenkthyl unzersetzt lösliche Krystalle, hinsichtlich deren Zusamme setzung sich nur ermitteln liess, dass sie auf 1 Aeq. Ch 4 Aeg. Kohlenstoff und auch Selen enthielten; diesell gaben mit Ammoniak eine krystallinische Masse, ihre (sa reagirende) wässerige Lösung wurde nicht durch Salzsäi getrübt. Das Chlor-Selenäthyl löst sich leicht in Ammoni unter Bildung von Chlorammonium und Selenäthyl-O: chlorür, wohl SeC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O + SeC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl, welches ans d Verdunstungsrückstand der Lösung mittelst wasserfre Weingeists vom Chlorammonium getrennt werden kann u in (gewöhnlich sternförmig gruppirten) farblosen Würf krystallisirt; aus der wässerigen Lösung desselben fällt Se säure Chlor-Selenäthyl, schweflige Säure eine übelriecher Mischung von Selenäthyl und Chlor-Selenäthyl. Selenäthyl scheidet sich aus der Lösung des salpeters. Sele äthyl-Oxyds auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure als citrongelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus; Jod-Sel üthyl bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu derselt Lösung oder der des Chlor-Selenäthyls als ein schwarz halb metallisch glänzendes, in Wasser untersinkendes, 0º nicht erstarrendes, geruchloses Liquidum; beide V bindungen sind leicht löslich in Ammoniak.

Schwefel-Athyl. A. Loir (1) hat einige Verbindungen von Schwefäthyl und von Schwefelmethyl mit Chlormetallen unt sucht. — Beim Schütteln von wässerigem Quecksilberchlomit etwas Schwefeläthyl oder einer Lösung desselben scheisich eine Verbindung in feinen Krystallnadeln ab (bei Zsatz von zuviel Schwefeläthyl eine zähe weiße Mass welche sich aus siedendem Weingeist umkrystallisiren läund aus der Lösung in Aether oder Holzgeist beim lar samen Verdunsten derselben in deutlichen Krystallen (mon

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1095; J. pharm. [3] XXIV, 251; A. Ch. Pharm. LXXXVII, 369; J. pr. Chem. LIX, 496; Pharm. Cer 1853, 487; Chem. Gaz. 1853, 361; ausführlicher Ann. ch. phys. XXXIX, 441.

klinometrischen Prismen von 77°12' und 103°40', mit einer Schwefelden Prismenflächen unter 73°10' geneigten Endfläche) ausscheidet; diese Verbindung, C4H5S, HgCl, riecht sehr unangenehm und wird an der Luft unter Verlust von Schwefeläthyl undurchsichtig, ist specifisch schwerer als Wasser, schmilzt bis zu 90° erhitzt zu einer farblosen, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossen übelriechender, mit grüner Flamme brennbarer Dämpfe, und wird durch Schwefedwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt (bei Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffs verflüchtigen sich Chlorwasserstoff und Schwefeläthyl). Mit Platinchlorid bildet das Schwefeläthyl unter denselben Umständen eine bei 108° schmelzende Verbindung 2 C4HsS, PtCl<sub>2</sub> von ähnlichen Eigenschaften. - Schwefelmethyl bildet mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid ähnliche Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung.

Williamson (1) theilte mit, dass unter seiner Leitung Cyansthyl. Rou tledge und Denman Cyanäthyl und Cyanamyl, die jetzt vorzugsweise zur Darstellung von Propionsäure und Capronsaure nach Kolbe's und Frankland's Verfahren (2) dienenden Substanzen, nach folgendem ergiebigen und nicht von übelem Geruch begleitetem Verfahren dargestellt haben. Rohes Jodäthyl wird mit etwa dem vierfachen Volum Weingeist gemischt in einen Destillirkolben gebracht, welcher mehr als eine äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums enthält, und auf welchen ein Kühlapparat aufgesetzt wird, so daß bei dem Erhitzen im Wasserbad das Verdampfende stets wieder verdichtet zurück-Hiefst. Ein paar Tropfen des Verdampfenden werden von Zeit zu Zeit, nach längerem Kochen mit weingeistiger Kaliissing, darauf geprüft, ob noch Jod darin enthalten ist; vollständiger Zersetzung wird der Inhalt des Kolbens

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 205; J. pr. Chem. LXI, 60. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544.

bis zur Trockne abdestillirt. – Zur Darstellung von Cyanamyl nach dem vorstehenden Verfahren wurde zweckmäßig Chloramyl an der Stelle von Jodamyl angewendet.

Aether annestheticus. Chloroform. Ueber die Darstellung des gechlorten Chloräthyls, des Aether anaestheticus (1), machte Jassoy (2) Mittheilungen.

Nach Pemberton (3) ist es vortheilhafter, gemeinen Branntwein zur Darstellung des Chloroforms anzuwenden, als reinen Weingeist, da man leichter das Chloroform von den Beimischungen befreien, als den Weingeist vollständig entfuseln kann. Nach der Rectification des Chloroforms in Wasserbad blieb ein Rückstand, aus welchem durch Destillation im Oelbad und dann über freiem Feuer ölige Flüssigkeiten von niedrigerem spec. Gew. und bei zunehmender Temperatur dunklere Färbung zeigend übergetrieben wurden; als Rückstand blieb eine kleine Menge eines schwarzen, weichen, geschmack- und geruchlosen, mit rauchender Flamme brennenden, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Rückstands. Die bei den höheren Temperaturen überdestillirte ölige Flüssigkeit enthält nach Pemberton, im Widerspruch mit Soubeiran und Mialhe's Angaben (4), kein Chlor; sie enthält nach ersterem eine durch fractionirte Destillation abscheidbare, farblose, aromatisch riechende, brennbare Flüssigkeit von 0,840 spec. Gew. und etwa 138° Siedepunkt, und außerdem eine mehr ölige Flüssigkeit von etwa 0,985 spec. Gew., welche unter Zersetzung einen von 138 auf 216° steigenden Siedepunkt zeigte; jede dieser beiden Flüssigkeiten wurde durch zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure zu valerians. Amyloxyd und freier Valeriansäure. Pemberton glaubt, die Beimischung des Chloroforms sei eine Mischung von Paramylen und Metamylen,vielleicht mit etwas Amylen.

Vgl. Jahresber. f. 1852, 561. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXVII,
 im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 47; ferner Jahrb. pr. Pharm. XXVII,
 257. — (3) Aus American Journal of Pharmacy in Pharm. J. Trans.
 XII, 599; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 45; Pharm. Centr. 1853, 446.
 — (4) Jahresber. f. 1849, 408.

Weber die Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi machte Salpetrise. San drock (1) Mittheilungen.

Marsson (2) fand für möglichst gereinigten Essigäther Essigäther Acthyloxyd. spec. Gew. 0,9055 bei 170,5; derselbe zeigte sich bei derselben Temperatur in der 11.5 bis 11.9 fachen Gewichtsmenge Wasser löslich und löste 1/34 Wasser; der Siedepunkt war 78 bis 78°,5.

A. Wurtz (3) hat die Spaltungen des cyans. Aethyloxyds Cyans. untersucht, welche unter dem Einfluss von Substanzen vor sich gehen, die sich als Wasser HO2, worin der Wasserstoff theilweise oder ganz durch zusammengesetztere Atomgruppen vertreten ist, betrachten lassen. Bei der Einwirkung des Wassers bilden sich aus dem cyans. Aethyloxyd Kohlensäure und Diäthylharnstoff (4); Wurtz macht daraut aufmerksam, dass bei der Einwirkung mehrerer in der erwähnten Weise von dem Wasser ableitbarer Verbindungen gleichfalls Kohlensäure frei wird und ein Amid oder eine damit isomere Verbindung (Diäthylharnstoff ist z. B. mit Diathyl-Carbamid isomer) sich bildet. So verhalten sich Essigsäurehydrat und wasserfreie Essigsäure (gleiche Volume der letzteren und des cyans. Aethyloxyds wurden in Glasröhren eingeschmolzen auf etwa 180° erhitzt), welche mit cyans. Aethyloxyd Aethylacetamid und Aethyldiacetamid bilden:

$$\begin{array}{c|cccc} \mathbf{C_4H_3O_3} & \mathbf{O_3} & + & \mathbf{C_6H_3NO_3} & = & 2 & \mathbf{CO_3} & + & \mathbf{N} & \begin{cases} \mathbf{C_4H_3O_3} \\ \mathbf{C_4H_3O_3} \\ \mathbf{H} & \end{cases} \\ \mathbf{E}_{\mathbf{a}} \underset{\mathbf{aigs} \tilde{\mathbf{a}} \mathbf{urehydrat}}{\mathbf{aigs} \tilde{\mathbf{a}} \mathbf{urehydrat}} & \mathbf{Cyans.} & \mathbf{Aethyloxyd} \\ \mathbf{C_4H_3O_3} & \mathbf{O_3} & + & \mathbf{C_6H_3NO_3} \\ \mathbf{C_4H_3O_3} & \mathbf{O_3} & + & \mathbf{C_6H_3NO_3} \\ \mathbf{C_4H_3O_3} & \mathbf{C_4H_3O_3} \\ \mathbf{C_4H_3O_3} & \mathbf{Aethyloxyd} & \mathbf{Aethyloxyd} \\ \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Alkohol auf cyans. Aethyl-

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXIV, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 397. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 290; Pharm. Centr. 1853, 442. — (3) Compt. XXXVII, 180; Instit. 1853, 258; J. pr. Chem. LX, 140; Ann. Ch. Ph. LXXXVIII, 314; Pharm. Centr. 1853, 633; Chem. Gaz. 1858, 407 - (4) Jahresber. f. 1851, 385.

Cyans. oxyd vereinigen sich die Elemente beider Substanzen :

Aethyl-Urethan :

Gewöhnlicher Aether wirkt auf cyans. Aethyloxy damit in Glasröhren eingeschmolzen und stark erhitzt, g nicht oder nur sehr wenig ein, und es blieb zweifelhaft, sich dabei Diäthyl-Urethan auch nur in kleiner Menge bild — Von der Einwirkung des cyans. Aethyloxyds auf essig Aethyloxyd erwartet Wurtz die Bildung von Diäthy acetamid:

Neue Bildungsweisen susammengesetzter Aetherarten.

Nach Berthelot (1) bilden sich aus gewöhnliche Aether und Säuren zusammengesetzte Aetherarten, wer man diese Körper in starke Glasröhren eingeschmolzen au 360 bis 400° erhitzt. Aether und Benzoësäure lieferten bei 9 stündigem Erhitzen auf 360° 30 pC., bei 3 stündige Erhitzen 25 pC. vom Gewicht des angewendeten Aethe an benzoës. Aethyloxyd; die Bildung der letzteren Verbie dung begann, doch äußerst langsam, schon bei 300°. B 9stündigem Erhitzen von Aether und Palmitinsäure bildet sich palmitins. Aethyloxyd (Schmelzpunkt 220), bei 6 stür digem Erhitzen von Aether und Buttersäure butters. Aethy oxyd. Nie ging die ganze Menge des Aethers oder de Säure, welcher dieser Körper auch im Ueberschuss von handen war, in die entstehende Verbindung ein. Wasse und Aether möglichst stark (auf 450?) erhitzt verbande sich nicht mit einander. - Beim Erhitzen von Säuren m Alkoholen auf 200 bis 250° entstehen leicht und rasc zusammengesetzte Aetherarten; Berthelot stellte so pal mitins. Methyloxyd (eine krystallinische, bei 28° schmel zende, bei 22º erstarrende Substanz), palmitins. Aethyloxy

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 855; Instit. 1858, 409; J. pr. Chem. LX 156; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 312; Pharm. Centr. 1854, 43.

(bei 21°,5 schmelzend, bei 18° erstarrend) und palmitins. Neue Bildungsweisen Amyloxyd (eine wachsartige, bei 9° schmelzende Substanz) dar; auch hier ging weder die ganze Menge des Alkohols Aetherarten. noch die der Säure in die entstehende Verbindung ein; die zusammengesetzten Aether bildeten sich reichlicher bei Gegenwart überschüssiger Säure; bei 14 stündigem Erhitzen dieser Aetherarten mit dem 8- bis 10 fachen Gewicht Palmitinsäure auf 260° wurden sie nicht weiter verändert. Bei 30 stündigem Erhitzen auf 100° bildeten sich reichlich benzoës. essigs. und namentlich butters. Aethyloxyd; bei 102 stündigem Erhitzen auf 100° wurde nur wenig stearins. Aethyloxyd gebildet, aber alle Stearinsäure wurde zu stearins. Aethyloxyd, wenn Essigsäure zugegen war. - Bei 102 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° zeigten stearins. und öls. Aethyloxyd anfangende Zersetzung und Ausscheidung von Säure; benzoës. Aethyloxyd wurde unter diesen Umständen nicht zersetzt. Bei 106 stündigem Erhitzen mit Essigsäure, die mit dem 2- bis 3 fachen Volum Wasser verdünnt war, auf 100° zeigte stearins. Aethyloxyd Zersetzung ohne Bildung von essigs. Aethyloxyd, und auch butters. und benzoës. Aethyloxyd wurden unter diesen Umständen theilweise zersetzt. Bei 106 stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° zeigten essigs., butters., benzoës. und stearins. Aethyloxyd (nur letzteres vielleicht vollständig) Zersetzung unter Bildung von Chloräthyl.

Propyl-

Chancel (1) hat in dem Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins, in welchem Balard früher Amylakohol gefunden hatte, auch den *Propylalkohol* entdeckt. Letzterer ist in dem bei der Destillation dieses Fuselöls zuerst übergehenden Theile enthalten; er wird durch mehrmalige Rectification und nach einer von Chancel später zu beschreibenden Methode gereinigt und durch Schütteln

Compt. rend. XXXVII, 410; Instit. 1858, 810; Arch. ph. nat.
 XXIV, 385; J. pr. Chem. LX, 205; Pharm. Centr. 1858, 824; Chem.
 Soc. Qu. J. VI, 287; theilweise Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 127.

Propylalkohol. mit kohlens. Kali, Zusammenstellen mit geschmolze Aetzkali und Abdestilliren von demselben entwässet. ist eine farblose Flüssigkeit, specifisch leichter als Wa sehr stark nach Früchten riechend; er hat die Zusamı setzung C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; seine Dampfdichte wurde = 2,02 ge den, einer Condensation des Dampfs auf 4 Volume ents chend. Er siedet bei 96°; er löst sich reichlich, je nicht nach allen Verhältnissen, in Wasser. Mit Schw säure bildet er leicht Propylätherschwefelsäure; neutra man die mit Wasser verdünnte Mischung von Sch säure und Propylalkohol mit kohlens. Kali, dampft bei ab und behandelt den Rückstand mit siedendem was freiem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten dieser sung propylätherschwefels. Kali KO, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, 2 SO feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Eine Xanthonsäure entsprechende Verbindung erhält man, Kali gebunden, bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu e Lösung von Aetzkali in Propylalkohol; das entstehe Salz bildet feine Nadeln. Mit verschiedenen Säuren bi der Propylalkohol leicht ätherartige Verbindungen, we Chancel noch nicht näher beschrieben hat. - Die stehung verschiedener Alkoholarten C<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub>O<sub>2</sub> aus Zucker denkt sich Chancel entsprechend dem Sch  $2 C_{12}H_{12}O_{12} = 8 CO_2 + 4 C_4H_6O_2 = 8 CO_2 + C_4E$  $+ 2 C_6 H_8 O_3 + 2 HO = 8 CO_2 + 2 C_8 H_{10} O_3 + 4$  $= 8 CO_2 + C_6H_8O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + 4 HO.$ 

Caproyl-

In dem Theil des Fuselöls von Weintreber-Branntwelcher weniger flüchtig ist als der Amylalkohol, Faget (1) Caproylalkohol C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Dieser iste eine f lose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende Wasser unlösliche Flüssigkeit, von 0,833 spec. Gew. 0° und 0,754 bei 100°; spec. Gew. des Dampfs = 3 Durch die Einwirkung von Kali wird er in der Hitze u

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 730; J. pharm. [8] XXIV, 397; Aph. nat. XXIV, 387; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 325.

Wasserstoffentwickelung zu Capronsäure; mit Schwefelsäure bildet er eine Aetherschwefelsäure. Die reinste Probe der neuen Alkoholart, welche Faget erhielt, war bei 148 bis 154° übergegangen; eine bei 154 bis 166° übergegangene Portion gab bei der Behandlung mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure Capronsäure und ein bei etwa 160° siedendes Oel von der Dampfdichte 7,34 und der Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, wonach dasselbe caprons. Oenanthyloxyd oder önanthyls. Caproyloxyd sein könnte. Die bei 166 bis 1950 übergegangenen Portionen schienen Mischungen von Oenanthylalkohol C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> und Caprylalkohol C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> zu sein.

Bouis erhielt 1851 eine bei Einwirkung von Kalihydrat Osnanthylauf Ricinusöl, Ricinolamid oder Ricinölsäure entstehende flüchtige Flüssigkeit, welche er in beinahe gleichzeitigen Mittheilungen einmal als Caprylalkohol C16H18O2, das andereals Oenanthylalkohol C14H16O2 beschrieb (1). Ueber diesen Körper haben Moschnin, Railton und Wills Versuche angestellt, deren Resultate indess nicht übereinstim men.

Nach Moschnin (2) tritt bei gelinder Erwärmung einer Mischung von gewöhnlichem Ricinusöl oder Ricinölsäure (wie sie durch Zersetzung der Richnusölseife mit Salzsäure erhalten wird) mit dem halben Gewicht festen Kali- oder Natronhydrats in einem Destillationsapparat bald heftige Einwirkung und starkes Aufblähen ein, und unter Entwickelung von Wasserstoff gehen Wasser und eine gelbliche ölartige Flüssigkeit über, nebst weißen Nebeln eines schwierig condensirbaren Dampfes einer anderen Flüssig-(Bei später gesteigerter Temperatur gehen grüne Zer-

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 444 f. Wie A. Wurtz mittheilt (Ann. Phys. [3] XLI, 106) ist die eigentliche Meinung von Bouis doch, die aus Ricinusöl entstehende Alkoholart Caprylalkohol sei, und Bou is werde demnächst die Beweise dafür ausführlicher beibringen. Die Bouis selbst neuerdings (1854) veröffentlichten Angaben werden wir im followeden Jahresbericht besprechen. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 111; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 207; Chem. Gaz. 1853, 430.

Ocnanthylalkohol; Caprylalkohol

setzungsproducte des seifenartigen Rückstands über, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe.) Das trübe Destillat trennt sich in der Ruhe in eine untere wässerige und eine obere ölartige Schichte. Letztere beginnt bei der Rectification schon bei 80° zu sieden, wo eine geringe Menge eines starkriechenden Liquidums übergeht; bei 1000 kommt Wasser, und dann steigt der Siedepunkt rasch auf 1780, wo ein wasserhelles Oel von allen nach Bouis dem Caprylalkohol zukommenden Eigenschaften übergeht, während in der Retorte ein dunkelgelber, fettartiger, sauer reagirender Rückstand bleibt. Die mehrmals rectificirte ölartige Flüssigkeit kochte constant bei 1780 und ergab 73,5 bis 73,9 pC. Kohlenstoff und 13,7 bis 13,9 pC. Wasserstoff, der Formel des Caprylalkohols C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> sehr nahe entsprechend. Bei dem Aufbewahren in lufthaltigen Gefäßen wird diese Flüssigkeit bald gelblich und hinterlässt dann bei der Destillation einen gelben, nicht flüchtigen Rückstand. - Zur Feststellung der Formel dieser Alkoholart untersuchte Moschnin auch das Barytsalz ihrer Aetherschwefelsäure, deren Bereitung ihm am besten durch langsame Mischung (unter Abkühlung) von 2 Theilen der Alkoholart mit 1 Theil englischer Schwefelsäure gelang; bei 6- bis 7 tägigem Stehen der Mischung in gelinder Wärme schied sie sich in eine untere Schichte von überschüssiger Schwefelsäure und eine obere braune, welche die Aetherschwefelsäure enthielt. Das sehr leicht lösliche Barytsalz der letzteren krystallisirt bei dem Abkühlen der im Wasserbade langsam concentrirten Lösung (es zersetzt sich leicht beim Kochen der Lösung) auf 4 bis 5º in biegsamen perlmutterglänzenden, bitter schmeckenden Krystallen, welche noch 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, die sie im luftleeren Raume verlieren (bei längerem Stehen zersetzen sie sich unter Röthung, bei 100° unter Schwärzung); bei längerem Stehen der Lösung über Schwefelsäure erhält man das Salz in warzenförmigen Massen. Das im leeren Raume getrocknete Salz ergab 42,0 und 42,1 pC. schwefels. Baryt, der Formel BaO, C16H17O, 2 SO3 ent-

507

Sprechend. Das Kalksalz der Caprylätherschwefelsäure kry- Ocenanthyl-alkohol; Stallisirt in Wissen, bitter schmeckenden, sich seifenartig Captyl-alkohol. anfühlenden Tafeln. Durch Sättigen der rohen Caprylatherschwefelsäure mit kohlens. Bleioxyd erhält man ein Liber Schwefelsäure leicht krystallisirbares Bleioxydsalz, dessen (sauer reagirende) Lösung beim Digeriren mit Bleioxyd zu einer farblosen, alkalisch reagirenden, an der Luft Kohensäure anziehenden Flüssigkeit wird, die beim Verdampfen eine durchsichtige Masse hinterlässt. Die von diesen Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure reawirt stark sauer und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. — Bei Versuchen zur Darstellung des Bromcapryls wurden 5 Theile Brom in 8 Theilen des Caprylalkohols gelöst, die rothe Flüssigkeit mit Phosphor bis zur Entfärbung behandelt und destillirt. Das ölartige saure Destillat roch stark narcotisch; Wasser schied daraus eine Elüssigkeit, die nach dem Waschen mit einer schwachen Lösung von kohlens. Natron und dann mit Wasser und mach dem Trocknen über Chlorcalcium schwerer als Wasser war, das Glas nicht benetzte, mit Kali erwärmt Bromkalium and Caprylalkohol bildete, aber bei dem Destilliren einen kohligen Rückstand und ein gelbliches, die Augen zum Thränen reizendes Destillat gab, das weniger Brom enthielt, als die Formel des Bromcapryls verlangt, und mit Wasser behandelt zwar wieder farblos wurde, aber jetzt ein veringeres spec. Gew. zeigte, als vor der Destillation.

Railton (1) giebt an, ohne die Einzelnheiten seiner Versuche mitzutheilen, dass er die aus dem Ricinusöl entstehende Alkoholart nach der Formel des Oenanthylalkohols C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> zusammengesetzt gefunden habe. Die Dampfdichte fand er bei einem Versuch, wo die Substanz in einem lufthaltigen Ballon erhitzt wurde, = 4,535, aber der condensirte Dampf zeigte saure Reaction; bei einer Bestimmung der Dampfdichte, wo der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt

<sup>(1)</sup> Chem. Soc. Qu. J. VI, 205.

Ocnanthylalkohol; Caprylalkohol war (vgl. S. 9), ergab sich dieselbe = 4,019; nach de Formel C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> berechnet sich für eine Condensation au 4 Volume 4,018. Diese Erfahrungen ließen ihn vermuthet dass diese Alkoholart durch den Sauerstoff der Luft in dentsprechende Säure verwandelt werden könne, und diese Verwandlung gelang vollständig, als Sauerstoffgas durc die zum Sieden erhitzte Alkoholart in einem Apparat geleitet wurde, wo das Verdampfende stets condensirt wurd und zurückflos. In derselben Art ließ sich Amylalkohe in Valeriansäure umwandeln.

Wills (1) bereitete die aus dem Ricinusöl entstehend Alkoholart durch Verseifen des Oels mittelst Kali, Aus scheiden der Seife durch Zusatz von Chlornatrium, Schmel zen der Seife mit etwa 1/3 festen Kalihydrats bis der Ge ruch nach der Alkoholart sich zeigte, und nachherige Destilliren der Masse. Die Destillation wurde nicht so wei getrieben, dass Zersetzungsproducte des rückständigen setts Kalis sich dem Destillat hätten beimengen können. Di auf das trübe wässerige Destillat folgende ölartige Alkohol art wurde der fractionirten Destillation unterworfen (zulets blieb ein öliger, beim Erkalten erstarrender, bei stärkeren Erhitzen sich zersetzender, neutraler gelber Körper al Rückstand), und größtentheils als eine bei 1780 siedende farblose und beim Aufbewahren sich nicht färbende, eigen thümlich riechende, mit heller Flamme brennende, in Was ser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche ölig Flüssigkeit von 0,792 spec. Gew. bei 16°,5 erhalten, die in Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Analysen 72,8 pC Kohlenstoff und 13,7 pC. Wasserstoff ergab, der Zusammen setzung des Oenanthylalkohols C14H16O2 viel näher ent sprechend, als der des Caprylalkohols C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Bei 17: bis 178° und über der letzteren Temperatur ging nur wenig Flüssigkeit über; das bei 173 bis 174° Siedende ergal

<sup>(1)</sup> Chem. Soc. Qu. J. VI, 307; J. pr. Chem. LXI, 259; im Auss Ann. ch. phys. [3] XLI, 103; Pharm. Centr. 1854, 483.

71,8 pC. Kohlenstoff und 12,4 pC. Wasserstoff, das bei 175 October bis 175°,5 Siedende 72,2 pC. Kohlenstoff und 13,4 pC. Wasserstoff. Wills macht noch darauf aufmerksam, dass, unter Annahme der Siedepunktsdifferenz 190,5 für die Zusammensetzungsdifferenz C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, aus dem Siedepunkt 78°,4 des Weingeists  $C_4H_6O_2$  der Siedepunkt des Oenanthylalkohols  $C_{14}H_{16}O_2$ sich zu1750,9, der des Caprylalkohols C16H18O2 aber zu 1950,4 berechnet. Durch Einwirkung von zweifach - chroms. Kali und Schwefelsäure auf die aus dem Ricinusöl erhaltene Alkoholart entstand nicht Eine Säure, sondern verschiedene, deren Barytsalze sämmtlich mehr Basis enthielten (die nach einander auskrystallisirenden Barytsalze 39,6 bis 43,0 pC. Baryt), als dem önanthyls. Baryt entspricht. Die Dampfdichte wurde im Mittel verschiedener Versuche = 4,57 gefunden, höher als die Rechnung für Oenanthylalkohol ergiebt (vgl. S. 507 f.). - Zur Darstellung von Jodönanthyl liefs Wills abwechselnd Jod und Phosphor auf die aus dem Ricinusöl erhaltene Alkoholart einwirken, bis sich fester Jodphosphor abschied; die so entstandene dunkele Flessigkeit gab, verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen, das Jodönanthyl als eine bei 191 bis 1960 siedende Flüssigkeit von größerem spec. Gew. als Wasser, welche sich sehr leicht dunkel färbte.

Wills lässt es dahingestellt sein, ob verschiedene Sorten Ricinusöl wirklich in der Art sich unterscheiden, dass sie bei gleicher Behandlung mit Kali verschiedene Alkoholarten liefern, oder ob der Unterschied in der Art des sich bildenden Alkohols auf der Art der Behandlung, namentder Menge des bei der Verseifung und Destillation einwirkenden Alkalis, beruhe.

Er stellte ferner s. g. gemischte Aetherarten dar, welche neben Oenanthyl noch ein anderes Alkoholradical enthalten (1). Aethylönanthyläther oder Oenanthyläthyläther,  $C_{18}H_{20}O_2$ , wurde durch die Einwirkung von Jodäthyl auf eine äqui-

<sup>(1)</sup> Vgl. über solche Jahresber. f. 1850, 459 f.; f. 1851, 510 f.

Oenanthylalkohol; Caprylalkohol. valente Menge der aus Oenanthylalkohol und Natrium sic bildenden Verbindung C14H15NaO2 erhalten; er ist ein farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, mit helle Flamme brennende, bei 177° siedende Flüssigkeit von an derem Geruch als der Oenanthylalkohol und 0,791 spec Gew. bei 16°; seine Dampfdichte wurde (unter den S. angegebenen Vorsichtsmassregeln) = 5,095 gefunden, wäh rend sich nach der angegebenen Formel für eine Conden sation auf 4 Volume 4,998 berechner. — In ähnliche Weise, unter Anwendung von Jodmethyl, wurde Methyi önanthyläther oder Oenanthylmethyläther C16H18O2 erhalter gleichfalls eine leicht bewegliche, farblose, stark riechende bei 160,5 bis 161° siedende Flüssigkeit von 0,830 spec. Gew bei 16°,5. In ähnlicher Weise, unter Anwendung von Joc amyl, wurde endlich auch Amylönanthyläther oder Oenanthy amyläther C24H26O2 gebildet und durch fractionirte Desti lation isolirt; er ist eine farblose, bei 220 bis 221° siedend Flüssigkeit von 0,608 spec. Gew. bei 20°.

Flüchtige Oele. Bittermandelöl. Cannizzaro (1) hat in einer vorläufigen Notiz übe das durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Bittermar delöl enstehende Oel Folgendes mitgetheilt. Dasselbe ist fark los, specifisch schwerer als Wasser, bricht das Licht stark, sie det bei 204° und hat die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Seines Verhalten nach läfst es sich betrachten als die der Benzoë säure C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> entsprechende Alkoholart; das Bittermandels C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ist das zugehörige Aldehyd. Der Benzoësäure Alkohol C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> wird durch gewöhnliche Salpetersäure bgelinder Wärme zu Bittermandelöl, durch Chromsäure Benzoësäure. Bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff denselben wird Wärme entwickelt und zwei Schichten bid den sich, deren untere wässerige Salzsäure, die obere dem Chloräthyle entsprechende Aetherart des Benzoësäur

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 129; Ann. ch. phys. [3] XL, 25

Alkohols, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>Cl ist; letztere ist eine das Licht stark brechende, heftig riechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, zwischen 180 und 185° siedend, giebt mit Aetzkali Chlorkalium und Benzoësäure-Alkohol, beim Erwärmen mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak im Wasserbad Chlorammonium und eine krystallisirbare, bei einer höheren Temperatur als das Toluidin schmelzende Base. Bei der Mischung einer Lösung des Benzoësäure-Alkohols in Essigsäure mit kiner Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure entsteht ein aufschwimmendes Oel, der Essigsäureäther des Benzoësäure-Alkohols, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; diese Verbindung ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 210°, und zerfällt beim Erwärmen mit Kalilösung zu Essigsäure und Benzoësäure-Alkohol.

Nach den früheren Untersuchungen Schweizer's (1) Kammelsi. und Völckel's (2) ist das Kümmelöl ein Gemische von einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oele; nach Schweizer hat das sauerstofffreie Oel, das Carven, die Zusammensetzung des Terpentinöls, und lässt es sich .aus dem rohen Kümmelöl durch Destillation desselben mit gepulvertem Aetzkali oder geschmolzenem Phosphorsäurehydrat erhalten; das sauerstoffhaltige Oel, das Carvol, wird hierbei zu Carvacrol. — Völckel versuchte neuerdings (3) aus einer größeren Menge Kümmelöl das Carvol rein zu erhalten. Er reinigte das Kümmelöl zuvörderst von einer kleinen Menge einer flüchtigen Substanz, welche die Färbung des Kümmelöls beim Aufbewahren verursacht und durch Alkalien leicht verändert wird, durch Vermischen desselben mit dem halben Volum weingeistiger Aetzkalilösung, späteres Unterstützen der Einwirkung durch gelinde Erwärmung, Abscheiden des Kümmelöls durch Wasser und

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. XXIV, 257; Berzelius' Jahresber. XXII, 322. — Ann. Ch. Pharm. XXXV, 308; Berzelius' Jahresber. XXI, 346. —

<sup>(8)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 246; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 782.

Kümmelöl

Abdestilliren desselben mit dem letzteren (im Rückstan blieb eine weiche, harzartige, gefärbte Substanz, von welch nur wenig in dem Aetzkali gelöst war). Das so gereinig Kümmelöl war farblos und roch feiner, als das rohe; nac dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst Chlo calcium lag der Siedepunkt zuerst bei 175°, stieg langsa bis 2000 (wo der größere Theil des Oels überdestillirt war dann rasch auf 225°, von wo an bis 232° der Rest de Oels, bis auf eine kleine Menge eines stark gefärbten dich flüssigen Rückstands, überging. Durch oft wiederholte fra tionirte Destillation der einzelnen Portionen geleng es Vöck el, daraus einen größeren, bei 175 bis 178º überdesti lirenden, und einen kleineren, bei 225 bis 230° übergehende Theil darzustellen (1). Das bei 175 bis 178° überdestill rende Carven zeigte einen dem des Kümmelöls ähnliche aber angenehmeren und feineren Geruch, 0,861 spec. Ger bei 15°, und das Zusammensetzungsverhältnis C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; Vö ckel glaubt, seine Formel sei C30H24. Das bei 225 b 230° übergehende Carvol zeigte einen ähnlichen Geruck 0,953 spec. Gew. bei 15° und eine der Formel C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>C entsprechende Zusammensetzung; beim Verflüchtigen lie es stets eine geringe Menge eines stark gefärbten dicl flüssigen Rückstands. Für das aus dem Carvol durch wie derholte Destillation mit geschmolzener Phosphorsäure ode gepulvertem Aetzkali, auch bei Einwirkung von Jod at Kümmelöl und Campher entstehende Carvacrol schläg Völckel die Formel C30H20O2 an der Stelle der vc Schweizer aufgestellten C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> vor, wonach die Bi dung desselben auf dem Austreten von HO aus dem Carvberuhte.

Wurmsamenöl. Völckel (2) hat ferner über das Wurmsamenöl - z

Ergänzung seiner früheren Untersuchung (3), wons

✓

<sup>(1)</sup> Kümmelöl aus Kümmelsamen von verschiedenen Jahrgingenthielt diese beiden Oele in wechselnden Mengen. — (2) Ann. C Pharm. LXXXVII, 312; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 515. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXVIII, 110; Berzelius' Jahresber. XXII, 297.

Wurmamenöl.

dasselbe größtentheils aus einem sauerstoffhaltigen Oele besteht, welchem eine kleine Menge eines andern, gleichfalls sauerstoffhaltigen Oeles beigemischt ist - Versuche angestellt. Das untersuchte Oel war dickflüssig und stark gefarbt, und ging auch bei der Rectification mit Wasser gelb gefärbt über; auch nach dem Mischen mit weingeistigem Aetzkali und längerer Einwirkung desselben zeigte es, als es nach Zusatz von Wasser abdestillirt worden war, noch Färbung. Das über Chlorcalcium entwässerte Oel begann bei 170° zu kochen, bei 175 bis 180° ging etwa die Hälfte desselben über, und der Siedepunkt stieg dann allmälig bis 2200, wo nur eine kleine Menge eines stark gefärbten, dickflüssigen Oels noch rückständig war. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation der einzelnen Portionen liess sich das angewendete Oel in einen größeren bei 175 bis 1800 übergehenden und in einen kleineren bei 180 bis 2200 übergehenden Theil zerlegen. Das bei 175 bis 180° überdestillirende, noch schwach gelb gefärbte Oel wurde zu weiterer Reinigung wiederholt über etwas festes Aetzkali (welches den Haupttheil dieses Oels nicht verändert) rectificirt, und so ein unter 712mm Druck bei 174 bis 1750 siedendes farbloses Oel von der Zusammensetzung C12H10O erhalten, welches reiner und feiner roch als das rohe Wurmsamenöl, bei 200 das spec. Gew. 0,919 hatte, sich an der Luft nicht farbte. in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich war, mit stark leuchtender rußender Flamme brannte, mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung eine stark gefichte dickflüssige Auflösung bildete, die bald schweflige Saure entwickelte, durch concentrirte Salpetersäure unter heftiger Einwirkung größtentheils zu einer durch Zusatz Wasser abscheidbaren gelben harzigen Substanz wurde and mit verdünnter Salpetersäure gekocht dieselbe harzige Substanz nebst Oxalsäure gab; dieses Oel absorbirte salzs. Gas unter schwacher Erwärmung und geringer Färbung, and es bildeten sich bald Krystalle, die schon bei Zutritt der geringsten Menge Wasser, z. B. des aus der Luft angezogenen, zerflossen. — Das in dem rohen Wurmsamenöl noch enthaltene dickflüssige gelb gefärbte Oel wird bei der Destillation über festes Aetzkali verharzt; es ließ sich nicht rein erhalten, doch vermuthet Völckel, daß es reicher an Sauerstoff, ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff sein als das beschriebene flüchtigere Oel.

Völckel theilt noch mit, dass ein Wurmsamenöl vorzanderer Bezugsquelle bei der Rectification mit Wasser farblos wurde und an der Luft sich in einen krystallisirter Körper umwandelte; das über Chlorcalcium entwässert Oel zeigte einen von 150 bis 220° steigenden Siedepunkt das zuerst übergehende Destillat wurde an der Luft bal das bei 210 bis 220° übergehende Oel erstarrte alsbald zu dem krystallinischen (leicht schmelzbaren, bei 210 bis 220° unverändert überdestillirenden) Körper, welchen Völckel als identisch mit dem Menthencampher C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O erkannte. Ueber die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser und der vorhergehenden Sorte Wurmsamenöl wurde Nich ts Genaueres festgestellt.

Oel der Pichurimbohnen. Alex. Müller (1) untersuchte das flüchtige Oel der Pichurimbohnen. Zur Darstellung desselben fand er es des beträchtlichen Stärkemehlgehalts der Pichurimbohnen wegen vortheilhaft, dieselben zuerst längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu digeriren; bei der späteren Destillation, wo das ölhaltige Wasser wiederholt auf frische Pichurimbohnen zurückgegeben wurde, erhielt er vom Gewichte der letzteren 0,7 pC. an flüchtigem Oel. Dieses war gelbgrünlich, von dem Geruch der Pichurimbohnen, leicht in wasserfreiem Weingeist und in Aether löslich. Bei der Destillation begann es von 80° an zu verdunsten, bei 180° zu sieden; constant blieb der Siedepunkt längere Zeit b 190°; bis zu 200° war das Destillat farblos, wo dann d Siedepunkt schnell auf 260° stieg und das Destillat ge grün und endlich blau wurde; bei 275° zeigte sich

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 463.

wacher Acroleingeruch, und das da noch rückständige d war dickflüssig und bräunlich. Das bis zu 1900 Ueberzangene ergab bei fractionirter Destillation ein bei 150° stillirendes, farbloses, stechend riechendes Oel mit 86,1 86,4 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff; das bei ) bis 200° Uebergegangene kochte nach längerem Stehen Ex Kalihydrat bei 165 bis 170°, war wasserhell und an-1ehm an Orangen erinnernd riechend, und ergab 86,2 bis 5 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff. Das über Debergegangene gab ein gelblich-grünes; nach Pichuabohnen riechendes, bei 235 bis 240° siedendes Oel mit 3 bis 83,4 pC. Kohlenstoff und 10,7 bis 10,9 pC. Wasserff, und in größerer Menge ein dunkelblaues, bei 265 bis respondence de la Beisel Behandlung des letzteren mit tronlauge entzog diese eine fette, gereinigt bei 45° schmelide Säure, die als Pichurimtalgsäure erkannt wurde, und rückständige blaue Oel kochte nun bei 255 bis 265° d ergab 86,0 bis 86,2 pC. Kohlenstoff und 11,1 bis 2 pC: Wasserstoff.

Pichurimbohnen.

r aus frischem Hopfen mit Wasser destillirt (die Ausate betrug etwa 0,8 pC. vom Gewichte des lufttrockenen
pfens), bräunlichgelb, stark aber nicht betäubend nach
pfen riechend, brennend und schwach bitter schmeckend,
f Thiere nicht narcotisch wirkend, von 0,908 spec. Gew.
16°, Lackmuspapier kaum röthend (deutlicher nach
gerem Verweilen auf demselben an der Luft); es brauchte
hr als das 600 fache Gewicht Wasser zur Lösung. Das
pfenöl war schwefelfrei (frühere entgegenstehende Anben scheinen darauf zu beruhen, dass geschwefelter
pfen untersucht wurde). Das über Chlorcalcium entasserte Oel begann schon unter 100° abzudunsten, bei

R. Wagner (1) untersuchte das Hopfenöl. Dasselbe Hopfenöl.

5º zu sieden; der zuerst steigende Siedepunkt blieb bei

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 351; Dingl. pol. J. CXXVIII, 217; im SE. Pharm. Centr. 1853, 249.

Hopfenst. 1750 einige Zeit stationär, wo etwa 1/6 des Oels überging (Destillat A), und stieg dann wieder; das bei 175 bis 225° Uebergehende (B) war noch wasserhell, das bei 225 bis 235º Uebergehende gelblich, der Rückstand (etwa 1/4 des Oels) bräunlich und terpentinartig. Das Hopfenöl gab mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel, mit zweifach-schwefligs. Ammoniak keine Verbindung, mit Chlorkalk kein Chloroform; Kalium wirkte auf das entwässerte Oel erst ein, wenn es darin zum Schmelzen erhitzt wurde; durch Jod und durch Brom wurde das Oel in der Kälte gebräunt, beim Erwärmen unter heftiger Einwirkung verharzt. Bei der Destillation des Oels mit weingeistiger Kalilösung ging zuerst neben dem Weingeist ein nach Rosmarin riechendes Oel über, das dem Destillat A ähnlich war, bei 175 bis 180° kochte, der Formel C<sub>20</sub>H<sub>16</sub> entsprechend zusammengesetzt war, und mit Chlorwasserstoffgas eine bräunliche, auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit bildete; später trat heftige Gasentwickelung ein und neben kohlens. Kali enthielt der Rückstand fette Säuren, anscheinend Caprylsäure und Pelargonsäure. der fractionirten Destillation des Destillats B blieb der Siedepunkt bei 210° kurze Zeit constant und das hier Uebergehende zeigte eine der Formel C20H18O2 entsprechende Zusammensetzung; an der Luft trocknete es zu einer klebrigen Masse ein, bei Destillation mit Chlorzink gab es eine farblose, mit dem Oel C20H16 anscheinend identische Flüssigkeit.

Limettenöl.

Nach Vohl (1) verflüchtigen sich bei Einwirkung von saurem chroms. Kali und Schwefelsäure auf das Oel der Citrus limetta Ameisensäure und Essigsäure, und der mit dem 4- bis 5 fachen Volum Wasser verdünnte Rückstand hinterlässt beim Filtriren einen unlöslichen harzartigen, von Vohl als Limettsäure bezeichneten Körper. Säure, durch Lösen in Kali, Fällen mittelst Salpetersäure

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXIV, 16; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 318.

und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, ist weiss, Limettenel. krystallinisch, geruch- und geschmacklos und läst sich unzersetzt verflüchtigen; Vohl stellt für sie (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, für ihr Silbersalz (durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mittelst salpeters. Silberoxyds als ein in Wasser schwer löslicher, am Licht sich etwas schwärzender Niederschlag erhalten) die Formel AgO, C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf. Dieselbe Säure erhielt er unter ähnlichen Umständen aus dem Rosmarinöl.

Bei Behandlung des Rainfarnöls (von Tanacetum vulgare) Rainfarnöl. mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure bildete sich in bedeutender Menge ein flüchtiger krystallinischer Körper von der Zusammensetzung des Camphers der Laurineen; schon Persoz (1) hatte auf diese Weise Campher aus dem Rainfarnöl erhalten.

Faltin fand, wie Wöhler (2) mittheilt, das das Bassafrasol. Sassafrasöl bei Einwirkung von Chlorgas unter Bildung von viel Chlorwasserstoffsäure zu einer zähen Masse wird. die mit Kalkmilch neutralisirt bei der Destillation eine kleine Menge Campher giebt, welcher mit dem gewöhnlichen Campher identisch ist, aber sich ohne die Einwirkung von Chlor aus dem Oel nicht erhalten liefs. vermuthet, dass er aus einem in dem Sassafrasöl enthaltenen sauerstofffreien Oele entstehe, und macht darauf aufmerksam, dass der Sassafrasbaum zu derselben Familie (den Laurineen) wie der japanische Campherbaum gehört.

Nach Untersuchungen von A. Lallemand (3), die Thymlansi.

nur auszugsweise bekannt geworden sind, besteht das Thymianöl aus einem als Thymol bezeichneten sauerstoffhaltigen und einem als Thymen bezeichneten sauerstofffreien Körper. - Das Thymol beträgt etwa die Hälfte des Thymianöls; es

<sup>(1)</sup> Compt. rend. VIII, 433; Berzelius' Jahresber. XXIII, 408. -(2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 376. — (3) Compt. rend. XXXVII, 498; Instit. 1853, 335; J. pharm. [3] XXIV, 274; J. pr. Chem. LX, 431; Pharm. Centr. 1853, 755.

Thymiansi. krystallisirt bei längerem Stehen des Oels in kleiner Menge 🐟 in schiefen rhombischen Prismen heraus; aus seiner alkoholischen Auflösung scheidet es sich in Tafeln ab; es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfeffer artig, schmilzt bei 44° und bleibt nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig, destillirt ohn Zersetzung bei 230° über, löst sich reichlich in Alkoho und in Aether, wenig in Wasser, dreht die Polarisations ebene des Lichtes nicht; seine Formel ist, 4 Volumer Dampf entsprechend, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Es reagirt neutral gege Lackmuspapier. Es löst sich bei gelinder Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure, und die Lösung wird beimen Erkalten zu einer krystallinischen, in Wasser leicht lö=\_\_\_slichen Masse, welche beim Sättigen mit kohlens. Bleioxy-d oder kohlens. Baryt lösliche krystallisirbare Salze gieb t; diese Salze haben die Zusammensetzung RO, C20H13S2O-7. Das Chlor wirkt schon bei diffusem Lichte auf das Th mol ein; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff u-d nach beendigter Einwirkung bleibt eine zähe, gelbliche e, campherartig riechende Flüssigkeit C20H2Cl2O2. Das Th mol bildet mit Kali und mit Natron Verbindungen, und dies giebt ein Hülfsmittel ab, dasselbe aus dem Thymian. vollständiger abzuscheiden. Doveri (1) hatte beobacht dass bei der Destillation des Thymianöls ein Theil bei 1 bis 180°, ein anderer bei 225 bis 235° vorzugsweise übe = geht. Der letztere besteht nach Lallemand fast nur Thymol. Das zwischen 185 und 225° Uebergehende em 🗲 hält noch mehr als ein Drittheil seines Gewichts an Th mol, welches sich gewinnen läst durch Schütteln des Dest lats mit concentrirter Natronlösung, Abgiessen des sich nicht lösenden Theils des Oels, Verdünnen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser und Abscheiden des Thymols mittelst Salzsäure. In derselben Weise lässt sich auch aus dem flüchtigsten Theil des Thymianöls Thymol darstellen

<sup>(1)</sup> Jahresber, f. 1847 u. 1848, 721.

Durch wiederholte Destillation dieses Theils über Aetzkali rhält man sauerstofffreies Thymen, welches mit dem Terzentinöl gleiche Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte zesitzt, angenehm nach Thymian riecht, bei 165° siedet, lie Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht, und mit Ihlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet.

Berthelot (1) hat Untersuchungen über die verschie-Terpentinöl lenen Arten von Terpentinöl ausgeführt, welche ihn zu lem Resultat leiteten, dass das durch denselben Baum ge-ildete Terpentinöl oft ein Gemenge isomerer Kohlenwas-erstoffe ist, die sich namentlich in optischer Beziehung on einander unterscheiden, und dass das Terpentinöl auch enach der Baum-Art, durch welche es gebildet wurde, Verschiedenheiten zeigt. Er wendete besondere Vorsichtsnassregeln an, Oel zu untersuchen, welches nicht etwa chon bei der Darstellung verändernden Einflüssen durch lie Einwirkung der Hitze oder der im Terpentin enthaltenen Säuren unterworfen gewesen sei.

Französisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Pinus maritima gewonnen. Berthelot neutralisirte die m Terpentin, wie er aus dem Baum ausgeflossen war, mthaltenen Säuren durch Mengen mit kohlens. Kali und iohlens. Kalk, und destillirte dann aus dem Terpentin im eeren Raume das darin enthaltene flüchtige Oel ab; das bei 100 bis 1000 und das bei 100 bis 1800 Uebergegangene wurden besonders untersucht. — Bei 80 bis 1000 ging ein Del von der Zusammensetzung C30H16 und dem spec. Gew. 160 über, welches nur aus Einer Substanz zu bestehen schien und die Polarisationsebene des Lichts stark nach links ablenkte. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bildete sich außer einer festen Verbindung auch eine flüssige; die Bildung dieser zwei Verbindungen schreibt

Ann. ch. phys. [3] XL, 5; im Auss. Compt. rend. XXXVI,
 125; Instit. 1853, 82; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 342; J. pr. Chem.
 137; Pharm. Centr. 1853, 529.

Terpentinol. Berthelot hier nicht auf Rechnung zweier in dem flüchtigen Oel präexistirenden Kohlenwasserstoffe, sondern erklärt sie dadurch, dass der einzige hier vorhanden gewesene Kohlenwasserstoff durch den Chlorwasserstoff im Augenblick der Verbindung theilweise isomerisch umgewandelt worden sei; er stützt seine Erklärung darauf, dass bei verschiedenen Temperaturen die beiden Chlorwasserstoffverbindungen in wechselnden Verhältnissen gebildet werden, die feste von -30 bis  $+30^{\circ}$  in zunehmender, von +30bis 100° in abnehmender Menge. — Das bei 100 bis 180° Uebergegangene enthielt neben sauerstoffhaltigen Verbindungen einen bei der Rectification im luftleeren Raume zuerst übergehenden Kohlenwasserstoff, von ungefähr demselben Siedepunkt wie der im flüchtigeren Destillat gefundene, welcher aber doch von Berthelot als ein mit dem letzteren nur isomerer betrachtet wird, weil die festen Chlorwasserstoffverbindungen beider die Polarisationsebene des Lichts etwas verschieden stark nach links drehen.

> Berthelot betrachtet hiernach zwei isomere Kohlenwasserstoffe als im Terpentin von der Bildung desselben an existirend. Das Terpentinöl des Handels, welches bei der Darstellung umwandelnden Einflüssen ausgesetzt war, ist ein noch complicirteres Gemenge. Bei noch so oft wiederholter fractionirter Destillation desselben fand Berthe lot, dass sich nie ein Destillat erhalten liess, das nicht bei wiederholter fractionirter Destillation Destillate von verschiedenen Eigenschaften gegeben hätte; bei der wiederholten Behandlung des Terpentinöls des Handels durch Lösungsmittel, die in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge angewendet wurden, ergab sich dasselbe Resultat. Auch bei der Umwandlung des Terpentinöls des Handels in feste Chlorwasserstoffverbindung zeigten die verschiedenen Portionen der letzteren, die nach einander aus einer Lösung in einem Gemenge von Alkohol und Aether herauskrystallisirten, verschiedenes optisches Drehungsvermögen. - Außer den im französischen Terpentinöl

vorwaltenden, gegen 160° siedenden, optisch-linksdrehenden Terpentinst. Kohlenwasserstoffen C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, welche s. g. Terpentinölhydrat und feste Chlorwasserstoffverbindungen bilden können, sind aber nach Berthelot darin auch optisch-rechtsdrehende, erst gegen 250° hin siedende isomere Kohlenwasserstoffe in geringer Menge enthalten, welche die erwähnten Verbindungen zu bilden unfähig sind.

Das englische Terpentinöl wird meistens aus dem Terpentin von Pinus australis dargestellt. Als solches Terpentin im leeren Raume bei 100° der Destillation unterworfen wurde, zeigte das Destillat stets die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>16</sub> und Drehung der Polarisationsebene nach rechts, aber das später Uebergehende besaß ein etwas schwächeres Drehungsvermögen, als das zuerst Uebergehende. Auch die feste Chlorwasserstoffverbindung des Destillats drehte die Polarisationsebene nach rechts. — Das im Handel vorkommende englische Terpentinöl ist noch zusammengesetzter und giebt feste Chlorwasserstoffverbindungen von sehr wechselndem, doch stets nach rechts gerichtetem optischem Drehungsvermögen.

Das aus den Schalen der Früchte von Citrus medica durch Auspressen in der Kälte dargestellte Citronenöl gab bei der Destillation im luftleeren Raume gegen 55° ein Destillat von der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>16</sub> und dem spec. Gew. 0,8514 bei 15°, dann gegen 80° ein Destillat von 0,8506 spec. Gew. bei 15°, welches etwa 3 pC. Sauerstoff enthielt; ersteres drehte die Polarisationsebene weniger stark nach rechts, als letzteres; beide Destillate gaben mit Chlorwasserstoff optisch-unwirksame Verbindungen. Aus dem Destillationsrückstande schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die erst über 100° schmolzen, flüchtig waren, sich in Wasser sehr wenig zu schillernder Flüssigkeit, in heißem Alkohol wenig zu einer beim Erkalten gallertartig werdenden Lösung lösten, und 58,0 pC. Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 34,5 Sauerstoff enthielten.

Terpentinöl.

Berthelot theilt endlich noch mit, dass die verschiedenen Arten des flüchtigen Oels C<sub>20</sub>H<sub>16</sub> s. g. Terpentinölhydrate geben, die nur als isomere, nicht als identische Verbindungen zu betrachten seien, wie aus ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser hervorgehe. Doch ergabem seine Versuche nur geringe Unterschiede in der Löslichkeit

Nach C. G. Williams (1) lassen sich einzelne flüche tige Oele von der Zusammensetzung C20H16 mittelst des durch Schönbein (2) entdeckten Eigenschaft, Sauerstoz zur Oxydation von Schwefelmetallen zu disponiren, von einander unterscheiden; lasse man einen Tropfen Terpen tinöl auf einem mit Schwefelblei imprägnirten Papier in d. Wärme verdampfen, so trete Entfärbung ein, bei der A wendung von Citronenöl aber nicht. Später theilte W liams mit (3), dass Citronenöl durch längeren Einfluss 🚾 Luft gleichfalls das Vermögen erlange, die durch Schwef blei bewirkte Färbung zu zerstören, doch in geringerem Grade als Terpentinöl. - Durch Versuche, wieviel Brom man solchen ätherischen Oelen bei Gegenwart von Wasser zusetzen könne, bis die Farbe des ersteren beim Schütteln nicht mehr verschwindet, kam Williams (4) zu dem Resultat, es wirke hierbei auf 1 Aeq. Br eine durch C.H. ausgedrückte Menge Terpentinöl oder eines der damit isomeren Oele ein.

Berthelot (5) untersuchte auch die Einwirkung der Hitze auf das Terpentinöl. — Bei längerem (bis 60 stündigem) Kochen des Terpentinöls unter dem gewöhnlichen Druck, wobei das sich Verflüchtigende condensirt und zurückgeleitet wurde und ein schwacher Strom von Kohlensäure anhaltend durch die Flüssigkeit strich, wurde das

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 536; J. pr. Chem. LIX, 504; J. pharm. [3] XXIV, 133. — (2) Jahresber. f. 1851, 298. — (3) Chem. Gaz. 1853, 381. — (4) Chem. Gaz. 1853, 365; J. pr. Chem. LXI, 18; Pharm. Centr. 1854, 170. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 5; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 428; Instit. 1853, 83; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 347; J.F. Chem. LIX, 141; Pharm. Centr. 1853, 531.

'erpentinöl in seinen Eigenschaften nicht geändert. - In Terpentinöl. lasröhren eingeschmolzen über 250° erhitzt, nimmt es ngegen ein größeres spec. Gewicht an und sein optisches rehungsvermögen ändert sich (dies zeigt sich namentlich im englischen Terpentinöl, welches die Polarisationsebene r dem Erhitzen nach rechts, nach dem Erhitzen nach ks dreht). Die Umwandlung ist bei längerer und stärker Erhitzung vollständiger, unter denselben Umständen er bei verschiedenen Arten Oel ungleich eintretend erpentinöl wird bei 300° rasch umgewandelt, bei Citronenöl tt die Umwandlung erst über 300° ein). Die Umwand-12 beruht auf der Bildung isomerer Substanzen und geht ne Absorption oder Entwickelung von Gas vor sich. umgewandelte Oel zeigt eine größere Neigung, Saueroff zu absorbiren, als das ursprüngliche. Es besteht aus 1em Gemenge polymerer Substanzen von höherem, bis 360° steigendem Siedepunkt, und einem mit dem Terntinöl isomeren Kohlenwasserstoff von nahezu unveränrtem Siedepunkt, welchen Berthelot als Isoterebenthen seichnet. Dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von glischem Terpentinöl auf 300°, Abdestilliren des unter O Uebergehenden, Rectificiren des Destillats und Sammeln s bei 176 bis 178º Uebergehenden dargestellt, ist das sterebenthen eine leichtbewegliche, nach alten Citronenhalen riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung H<sub>16</sub> und dem spec. Gew. 0,8432 bei 22°, welche die larisationsebene nach links ablenkt (doch schwächer, als s französische Terpentinöl) und s. g. Terpentinölhydrat und rei krystallisirbare Chlorwasserstoffverbindungen C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, Cl und C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, 2 HCl bilden kann, auch durch Säuren derselben Art wie das gewöhnliche Terpentinöl modificirt rd (1). - Wird die Flüssigkeit, aus welcher das Isorebenthen abdestillirt wurde, weiter bis über 360° erhitzt, bleibt ein als Metaterebenthen bezeichneter Rückstand, in

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 622.

Terpentinot. um so größerer Menge, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt worden war. Metaterebenthen ist gelblich und zähflüssig, riecht namentlich beim Erwärmen stark und unangenehm, hat bei 204 0.913 spec. Gew., verflüchtigt sich über 360° ohne bemerk bare Zersetzung; es dreht die Polarisationsebene schwacz nach links, absorbirt reichlich Sauerstoff, unter Annahm der Consistenz des Colophoniums, und absorbirt 17,7 p Chlorwasserstoffgas.

Asphaltöl.

Völckel (1) untersuchte das Oel, welches dur-Destillation aus dem Asphaltstein des Travers-Thals Canton Neuenburg erhalten wird. Wasserfreier Weinge färbt sich in Berührung mit diesem Asphaltstein nur schwage gelb; Aether hingegen löst das darin enthaltene Harz leich mit brauner Farbe auf und hinterlässt pulverförmigen, mur schwach gefärbten kohlens. Kalk. Das in Aether lösliche Harz hält Völckel für identisch mit Boussingault's Asphalten (2). — Das durch Destillation des Asphaltsteins in eisernen Cylindern erhaltene flüchtige Oel roch nach s. g. Mineraltheer, war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, brannte mit stark leuchtender russender Flamme; es war braungelb und ging auch bei der Destillation für sich oder mit Wasser oder mit Kalilauge oder über festes Aetzkali gelblich gefärbt über. Das mit concentrirter Kalilösung geschüttelte, mit Wasser destillirte und über Chlorcalcium entwässerte Oel begann bei 90° m kochen, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 1200 und dann destillirte der größere Theil bis 2000, der kleinere zwischen 200 und 250° über, wo eine geringe Menge dickflüssigen, stark gefärbten Oels rückständig blieb. Das bei 90 bis 200° Uebergegangene ergab 0,817 spec. Gew. bei 15° und 87,4 pC Kohlenstoff und 11,7 pC. Wasserstoff, das bei 200 bis 250° Uebergegangene ergab 0,868 spec. Gew. bei 15° und

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 139; im Ausz. J. pr. Chem. LXL 366. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXIV, 141; Berzelius' Jahresber. XVII, \$15.

87,6 pC. Kohlenstoff und 11,6 pC. Wasserstoff; Völckel Asphaltol. vergleicht es dem von Döpping (1) untersuchten Bernsteinöl. Concentrirte Schwefelsäure löste unter Erwärmen und Röthung einen Theil des Asphaltöls; derjenige Theil. auf welchen Schwefelsäure nicht einwirkte, war nach Behandlung mit Kali und Destilliren mit Wasser farblos. angenehm riechend und zeigte einen von 90 bis 250° steirenden Siedepunkt, während das spec. Gew. des Ueberzehenden von 0,784 bis 0,867 bei 15° stieg, die Zusammensetzung desselben aber stets der Formel C.H. nahezu entsprach, welche Völckel auch für den durch Schwefelsäure unverändert bleibenden Theil des Bernsteinöls und für Boussingault's Petrolen annimmt.

Magnus (2) untersuchte die Bildung von Theer aus Bildung von ölbildendem Gase. Oelbildendes Gas, auch ganz reines und sus ölbildennamentlich sauerstofffreies, zersetzt sich bei der Rothglühhitze unter Ausscheidung von Theer; bei verschiedenen Versuchen blieben 84,4 bis 93,6, im Mittel 89,7 Volumprocente des angewendeten ölbildenden Gases an gasförmigem Rückstand, welcher größtentheils Sumpfgas neben etwas unzersetztem ölbildendem Gas, Theerdämpfen und Wasserstoffgas in wechselnden Verhältnissen enthielt. Bei der Weissglühhitze wird das ölbildende Gas zu dem doppelten Volum an Wasserstoffgas, unter Ausscheidung des Kohlenstoffs. Sumpfgas widersteht noch der Temperatur, bei welcher das schwerschmelzbarste böhmische Glas erweicht, ohne zersetzt zu werden; bei der Weissglühhitze zerfällt es zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas. Die Hitze wirkt also auf ölbildendes Gas in der Art ein, dass es bei Rothglühhitze zu Sumpfgas und Theer wird, welche beide Zersetzungsproducte bei der Weissglühhitze zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerfallen. - Der aus dem ölbildenden

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LIV, 239; Berzelius' Jahresber. XXVI, 807. -(2) Pogg. Ann. XC, 1; Phil. Mag. [3] VI, 420; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 446; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 349; J. pr. Chem. LX, 86: Pharm, Centr. 1853, 597; Instit. 1853, 416.

Bildung von Gas erhaltene Theer war bald heller, bald dunkler, und Theer u. a. aus Sibilden hinterliefs bei der Destillation stets etwas Kohle. Er erganb 92.5 bis 94,1 pC. Kohlenstoff und 6,1 bis 6,8 pC. Wasserstoff, besass also nahezu die Zusammensetzung des Naplestalins, welchem er auch im Geruch ähnlich war, und von welchem sich im Theer bisweilen, namentlich nach de Verdunsten des flüchtigeren Theils, Krystalle, fanden. Dieser Theer lässt sich somit als eine Mischung verschiedene mit dem Naphtalin isomerer Kohlenwasserstoffe betrachter. Unter der Annahme, dass 8 Vol. ölbildendes Gas zu 6 Vol. Sumpfgas und 1 Vol. Naphtalindampf zerfallen, entstehe aus 100 Vol. ölbildendem Gas 75 Vol. Sumpfgas; die Meng des bei der Zersetzung des ölbildenden Gases bleibender gasförmigen Rückstands hatten die oben erwähnten Versuche größer ergeben, aber bei ihnen war nicht alles ölbildende Gas zersetzt worden und ein Theil des Theer hatte sich zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerlegt. -Magnus betrachtet den bei der Fabrikation des Steinkohlengases stets auftretenden Theer als in zweierlei Art gebildet : aus der Zersetzung des ölbildenden Gases entstandenen, welcher vorzugsweise Naphtalin liefert, und au der Substanz der Kohle unmittelbar gebildeten, welche stickstoffhaltig ist und das Anilin, Leucolin u. a. liefert.

Parb. atoffe. **Parhitoffe** aus der Krapp-wurzel.

Schunck (1) hat seine Untersuchungen über das Rubian, welchen Körper er als den Ausgangspunkt für di Bildung der Krapp-Farbstoffe betrachtet (2), fortgesetzt.

<sup>(1)</sup> Phil. Trans. f. 1853, I, 67; Phil. Mag. [4] V, 410. 495; J. p Chem. LIX, 453; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 344; Anseigder Resultate Phil. Mag. [4] IV, 472; Chem. Gaz. 1852, 436; Insti 1853, 69. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 533 ff. Vermuthungen über die Beziehungen, welche die von Schunck in dieser früheren Untersuchung und die von Rochleder (vgl. daselbst, 543 ff.) aus dem Krap erhaltenen Substanzen unter sich zeigen mögen, und über die wahrscheinlichsten Formeln für dieselben, theilte (1852) Laurent mit (Ann. ch. physical content of the con [3] XXXVI, 322); Schunck (Phil. Mag. [4] VI, 187; J. pr. Chem. LXI. 65) entwickelte die Gründe, wesshalb er Laurent's Betrachtungsweise verwirft.

Hinsichtlich der Einwirkung der Alkalien und der alka- Parbetoffe hen Erden auf Rubian fand Schunck, dass es nur ch die fixen Alkalien zersetzt wird; Ammoniak veränt die gelbe Farbe der wässerigen Lösung in Blutroth. e indess selbst beim Kochen das Rubian zu zersetzen. bianlösung wird auf Zusatz von Aetznatron blutroth. **m** Kochen durch Bildung von Alizarin purpurroth: bei gerem Kochen scheidet sich, in dem Masse als die Flüskeit concentrirter wird, ein dunkel-purpurfarbiges Pulver , welches hauptsächlich aus einer Verbindung von Aliin und Natron besteht. Nach längerem Kochen mit reichend viel Natron ist das Rubian vollständig zersetzt, die Flüssigkeit entfärbt sich nun beim Uebersättigen Schwefelsäure fast vollständig, unter Ausscheidung ngefarbiger Flocken, welche hauptsächlich die schon her beschriebenen Substanzen Alizarin, Rubiretin, Verantin eine neue als Rubiadin bezeichnete Substanz enthalten. Trennung dieser Körper befolgt Schunck im Wesentien dasselbe Verfahren, das er zur Scheidung der Zerungsproducte des Rubians durch Säuren angewendet te (1); wir theilen defshalb nur bezüglich der Isolirung Rubiadins mit, dass Schunck zu diesem Zweck die oholische Lösung der orangefarbigen Flocken (2) mit gs. Thonerde fällt, das Filtrat mit Schwefelsäure und Lem Wasser versetzt, den entstehenden gelben flockigen >derschlag in siedendem Alkohol löst, die Lösung mit s. Bleioxyd fällt, die von diesem Niederschlag abfiltrirte, h gelb gefärbte alkoholische Flüssigkeit, welche das Ru-

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 537 ff. - (2) Es bleibt bei der Bedlung derselben mit siedendem Alkohol meist ein dunkelbrauner Eiger Körper ungelöst, welchen Schunck als mit der von Mulder ch Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker dargestellten Ulminsäure Dtisch betrachtet; Schunck glaubt, dass derselbe sich durch die Einkung des Aetznatrons auf die zuckerartige Substanz bilde, welche der Zersetzung des Rubians durch Alkalien entsteht und in der von a orangefarbigen Flocken abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist.

Parbatoffe ans der Krappwurzel. biadin enthält, mit Wasser fällt, den gelben Niederschle. in der gerade nöthigen Menge siedenden Alkohols löst, de siedenden Lösung Bleioxydhydrat zusetzt und die siederad heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt, wo sich das Rubiacita in kleinen gelben Nadeln ausscheidet. Das Rubiadin gleicht sehr dem Rubianin (1); bei geringer Verunreinigung krystallisirt es nicht, sondern scheidet sich in körnigen Massen oder als gelbes amorphes Pulver aus. Rasch erhitzt schmilst es und brennt es mit Flamme; bei vorsichtigem Erhitzen kann es fast vollständig zu glänzenden gelben und orungfarbigen glimmerartigen Blättchen sublimirt werden. E löst sich nicht in Wasser, in Alkohol reichlicher als Rubisnin, in kalter concentrirter Schwefelsäure unzersetzt mit gelber Färbung! (beim Kochen tritt Bräunung und Entwickelung von etwas schwefliger Säure ein und Wasser fällt nun einen gelblich - braunen Niederschlag); durch kochende Salpetersäure wird es unter Zersetzung gelöst; gegen Alkalien verhält es sich ähnlich wie Rubianin. Eine siedende Lösung von Eisenchlorid wirkt auf Rubiadin nicht wesentlich ein. Alkoholische Rubiadinlösung giebt mit essigs. Bleioxyd keine Fällung, mit essigs. Kupferoxyd, ohne ganz entfärbt zu werden, bald einen dunklen, bräunlichrothen Niederschlag; die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum erst nach einiger Zeit einen schwachen durkelrothen, mit Chlorcalcium sogleich einen starken hellrothen Niederschlag. Schunck schwankt hinsichtlich der Zusammensetzung des Rubiadins zwischen den Formeln C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> und C<sub>44</sub>H<sub>15</sub>O<sub>11</sub>, und demgemäß auch für die Bidung von Rubiadin und Zucker aus dem Rubian C<sub>56</sub>H<sub>34</sub>O<sub>50</sub> zwischen den Gleichungen

 $C_{10}H_{11}O_{10} + 2 HO = C_{11}H_{11}O_{5} + 2 C_{11}H_{12}O_{12}$  and  $C_{10}H_{13}O_{10} = C_{41}H_{13}O_{11} + C_{12}H_{12}O_{12} + 7 HO$ . Durch Kochen mit Baryt wird das Rubian in derselben Weise, wie durch Natron, doch langsamer, zersetzt. Schunck

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 538. 541.

rachtet überhaupt die Zersetzung des Rubians durch Farbetone kalien als mit der durch Säuren übereinstimmend, mit n einzigen Unterschiede, dass im ersteren Falle neben andern Zersetzungsproducten auch noch Rubiadin, im steren aber an dessen Stelle Rubianin gebildet werde.

Schunck untersuchte ferner die Einwirkung von Fernten auf Rubian, da schon früher vermuthet worden P (1), der Farbstoff der Krappwurzel möge sich durch e Art Gährung bilden. Zur Darstellung der in der appwurzel enthaltenen, als Ferment wirkenden Substanz ht Schunck den Krapp mit Wasser von gewöhnlicher mperatur oder besser von etwa 38° (durch Uebergießen n je 1 Pfund Krapp mit etwa 4 engl. Quart destillirten assers) aus, mischt den wässerigen Auszug sofort mit dem eichen Volum Alkohol und wascht die sich ausscheidenn röthlich-braunen Flocken mit Alkohol aus; man erhält eine dunkle röthlich-braune, wie coagulirtes Casein anzuilende Masse, welche in hohem Grade das Vermögen sitzt, das Rubian zu zersetzen (2). Eine damit versetzte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 780. — (2) Schunck beshtet das in der Krappwurzel enthaltene Ferment als eine eigenthüm-18 Substanz und bezeichnet es als Erythrozym. (Faulendes Eiweiss, vein, Leim oder Hese wirkten auf das Rubian nicht wesentlich ein; ulsinlösung bildete bei längerer Einwirkung etwas Alizarin; die eiweissge Substanz aus der Wurzel von Helianthus tuberosus wirkte nur aig ein.) Das wie oben angegeben mittelst Alkohol gefällte Erythrozym d beim Trocknen zu harten, fast schwarzen Klumpen; es zersetzt sich m Erhitzen unter Entwickelung eines Geruchs nach gebranntem Horn 1 Hinterlassung von viel kohlens. Kalk. Es quillt in Wasser auf und pendirt sich darin ohne eigentliche Lösung; beim Kochen, Zusatz Alkohol oder verschiedener Salze scheidet es sich in schmutzig-rothen cken ab. Schunck betrachtet es als eine wahre Verbindung einer anischen Substanz mit Kalk, C,4H,4N,O,0 + 4 CaO (bei 100° gecknet). Säuren entziehen ihm Kalk, unter Hinterlassung gelblichuner Flocken, die in Wasser weniger aufquellen und sich in caustiien Alkalien mit blasser Purpurfarbe lösen. Bei längerem Stehen der seerigen Emulsion in der Wärme zersetzt es sich, anfangs unter Steirung, später unter Schwächung seines Vermögens, auf Rubian einzuParietoffe aus der Krappwurzel.

Rubianlösung wird in wenigen Stunden zu einer hellbraunen geschmacklosen und in kaltem Wasser unlöslichen Gallerte (ohne Gasentwickelung und ohne dass der Zutritt der atmosphärischen Luft nothwendig wäre; die Neutralität bleibt ungeändert); die als Ferment dienende Substanz quillt dabei 💂 auf und vertheilt sich in der Rubianlösung, ohne wirklich gelöst zu werden. Nach vollständiger Zersetzung des Rubians wird kaltes Wasser durch die Gallerte nicht nachn gelb gefärbt; die ausgewaschene Gallerte (1) enthält neben. dem angewendeten Ferment Alizarin, Verantin, Rubiretin, eine dem Rubiacin ähnliche und als Rubiafin bezeichnete Substanz, eine dem Rubiadin und Rubianin ähnliche und als Rubiagin bezeichnete Substanz, und einen als Rubiadipin benannten Körper (2). - Zur Trennung dieser Substanzen wird das Gemenge mit siedendem Alkohol behandelt und das röthlichgelbe Filtrat mit essigs. Thonerde gefällt, wo sich Alizarin, Verantin und Rubiafin mit Thonerde verbunden als gelblich-rother Niederschlag ausscheiden, bei dessen Behandlung mit siedender Salzsäure orangefarbene Flocken (F) ungelöst bleiben. Die vom Thonerdeniederschlag abfiltrirte dunkel-bräunlichrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure und vielem Wasser ein gelbes, mit siedendem Wasser auszuwaschendes Pulver aus, dessen Lösung in siedendem Alkohol mit überschüssigem einfach-essigs. Bleioxyd einen dunkel-purpurfarbigen Niederschlag (N) giebt; aus der davon siedendheifs abfiltrirten dunkelgelben Flüssigkeit fällt ein Zusatz von vielem Wasser einen orangefarbenen Niederschlag, welcher nach dem Kochen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser an siedenden Alkohol Rubiagin und Rubiadipin abgiebt (zur Trennung dieser beiden Substanzen wird aus dem Abdampf-

<sup>(1)</sup> Die von den unlöslichen Theilen der Gallerte getrennte Flüssigkeit enthält nach Schunck beträchtliche Mengen einer zuckerartigen Substanz. — (2) Dieselben Zersetzungsproducte bilden sich nach Schunck auch, wenn der Auszug von Krapp mit kaltem oder lauem Wasser stehen gelassen wird, bis sich ein Coagulum in ihm gebildet hat.

rück stand das Rubiadipin mittelst kalten Alkohols ausge- Farbatorie zogen, das hierbei ungelöst bleibende Rubiagin durch eine kleime Menge warmen Alkohols vom Rubiadipin vollständig befreif und dann aus der Lösung in siedendem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten derselben krystallisiren gelassen). Der Niederschlag N, welcher Verbindungen von Rubiretin, Alizarin, Verantin und Rubiafin mit Bleioxyd enthält, wird mittelst kochender Salzsäure zersetzt; die \*ungelöst bleibenden gelben Flocken geben nach dem Auswaschen mit Wasser an kalten Alkohol vorzugsweise Rubiretin ab, der Rückstand wird mit den Flocken F vereinigt. Aus der Lösung dieses Gemenges in siedendem Alkohol fallt essigs. Kupferoxyd Verantin, Rubiafin und einen Theil des Alizarins in Verbindung mit Kupferoxyd als schmutzigpurpurfarbigen Niederschlag; nach dem Zersetzen desselben Salzsäure werden die ungelöst bleibenden rothen Flocken in siedendem Alkohol gelöst, die siedende Lösung mit Zinnoxydulhydrat versetzt, die entstellende hellbraune Zinnverbindung mit kalter Salzsäure behandelt, das ungebleibende röthlich-braune Pulver mit Wasser ausgewaschen und mit siedendem Alkohol ausgezogen, wo ein dunkelbrauner Körper (1) ungelöst bleibt, während Verantin und Alizarin in Lösung gehen, deren ersteres sich beim Erkalten der siedendheiss filtrirten Flüssigkeit theilweise als braunes Pulver abscheidet; aus der von der Zinnverbindung sieclendheifs abfiltrirten hellgelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten das Rubiafin in glänzenden gelben Plättchen und Nadeln ab.

Hinsichtlich der früher noch nicht beschriebenen Zerset zungsproducte giebt Schunck Folgendes an. — Rubiafin hat ühnliche Eigenschaften wie das früher beschriebene

<sup>(1)</sup> Nach Schunck ist dieser braune Körper eine Verbindung von Zanoxydul und Verantin, die sich in Ammoniak und in kohlens. Natron mit denkelbrauner Farbe löst und durch Säuren unverändert gefällt "ird, and so gereinigt (bei 100" getrocknet) die Zusammensetzung 4 C,4H,O, + 7 SnO + 16 HO hat.

Farbstoffe aus der Krappwursel. Rubiacin (1); es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden gelben Plättchen und Nadeln, und läst sich fast vollständig zu kleinen glänzenden Nadeln sublimiren; es löst sich in siedendem Wasser nur wenig, in kochender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, in caustischen Alkalien mit röthlicher Purpurfarbe, in kohlens. Alkalien mit rother Farbe. In wässerigem salpeters. Eisenoxyd löst es sich mit bräunlicher Purpurfarbe; aus der gekochten Lösung fällt Salzsäure einen gelben Niederschlag von Rubiacinsäure (2). Seine alkoholische Lösung wird durch einfach-essigs. Bleioxyd carmoisinroth, durch essigs. Kupferoxyd orangefarben gefällt. Schunck stellt für das Rubiafin die Formel C32H13O9 auf, und erklärt seine Bildung aus Rubian neben der von Zucker durch die Gleichung  $C_{50}H_{54}O_{50} + 3 HO = C_{52}H_{15}O_{9} + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ . - Rubiagin scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen citrongelben rundlichen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 774. Schunck hatte damals für das Rubiacia die Formel C21H2O12, für die daraus durch Eisenoxydsalze entstehende Rubiacinsaure die Formel C,1H,O, angenommen. Er hat beide Substanzen jetzt nochmals untersucht, und betrachtet nun das Rubiacin als C31H11O10, die Rubiacinsäure als C32H0O17. Die Rubiacinsäure bereitete er jetzt aus der filtrirten Farbebrühe, in welcher mit Krapp gefärbt wurde, durch Zusatz von Salzsäure und Behandeln der sich abscheidenden braunen Flocken mit salpeters. Eisenoxyd, Fällen der entstehenden röthlich-braunen Lösung durch Zusatz von Säure, Lösen des gelben Niederschlags in siedendem wässerigem kohlens. Kali, Zersetzen des aus der erkaltenden Lösung auskrystallisirenden rubiacins. Kalis mittelst einer Säure. Der so erhaltenen Rubiacinsäure ist manchmal Rubiscin beigemengt; letzteres liess sich gleichfalls aus gebrauchter Farbebrühe darstellen durch Fällen derselben mittelst Säure, Behandeln des Niederschlags mit siedendem Alkohol, Lösen des aus der entstehenden tiefgelben Lösung beim Erkalten sich abscheidenden orangefarbenen Pulvers in siedendem Alkohol, Zusatz von Zinnoxydulhydrat zu der siedenden Lösung und Heiss-Filtriren, wo sich beim Erkalten Rubiacin in hellgelben Nadeln abschied. — (2) Schunck glaubt, dass das Rubinfin bei seiner Umwandlung zu Rubiacinsäure erst zu Rubiacin werde, und dass die Rubiacinsaure durch desoxydirende Mittel, wie Schweselwasserstoff, erst zu Rubiacin und dann zu Rubiafin werde.

rnern aus, welche unter dem Mikroscop concentrisch ppirte Krystallnadeln zeigen; selbst bei vorsichtigem nitzen schmilzt es ohne zu sublimiren. Es ist fast unlösin siedendem Wasser, in siedendem Alkohol löslicher Rubianin und selbst als Rubiadin; seine Lösung in contrirter Schwefelsäure schwärzt sich beim Erhitzen unter wickelung von schwefliger Säure; in Salpetersäure löst sich unter Entwickelung salpetriger Säure und Bildung s krystallisirbaren hellgelben Körpers; aus seiner Lösung sochender Essigsäure scheidet es sich beim Erkalten in inen Nadeln ab; durch Kochen mit Eisenchloridlösung d es nicht wesentlich verändert. Durch Ammoniak und lens. Natron wird es unter rother Färbung gelöst. Die moniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten das biagin in kleinen Krystallen; sie giebt mit Chlorbaryum 1 Chlorcalcium nur geringe Niederschläge. Die alkohohe Lösung giebt, wenn nicht allzu verdünnt, mit essigs. eioxyd und mit essigs. Kupferoxyd erst nach einiger Zeit ngefarbene Niederschläge. Hinsichtlich der Zusammenzung des Rubiagins schwankt Schunck zwischen den

$$C_{34}H_{14}O_{10} + 4 HO = C_{12}H_{14}O_{10} + 2 C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und}$$
  
 $C_{34}H_{14}O_{10} = C_{44}H_{17}O_{13} + C_{12}H_{13}O_{13} + 5 HO.$ 

Rubian bildet, zwischen den Gleichungen

rmeln  $C_{32}H_{14}O_{10}$  und  $C_{44}H_{17}O_{13}$  (die Bleiverbindung, bei )<sup>n</sup> getrocknet, wäre  $C_{32}H_{14}O_{10}$ , 3 PbO oder  $C_{44}$   $H_{17}O_{13}$ , PbO), und für die Erklärung, wie es neben Zucker sich

Rubiadipin, welches sich stets bei der Gährung des Runs bildet, gleicht dem Rubiretin, bleibt aber auch nach gerem Erhitzen weich und zähe. Es hat das Ansehen es bräunlich-gelben Fetts, schmilzt und zersetzt sich beim hitzen, wird durch siedende Salpetersäure nicht wesentangegriffen, durch heiße Schwefelsäure verkohlt. Es din siedendem Wasser zu aufschwimmenden Tropfen; caustischen Alkalien löst es sich mit blutrother Farbe. e ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum nur mig gefällt; die alkoholische Lösung giebt mit essigs.

Farbstoffe aus der Krappwurzel. Fart-stoffs ans der KrappBleioxyd einen blassen röthlich-braunen, im Üeberschus des Fällungsmittels in der Hitze löslichen Niederschlag, durch essigs. Kupferoxyd wird sie nicht gefällt. Für die bei 100° getrocknete Bleiverbindung fand Schunck die Zusammensetzung entsprechend der Formel C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, PbO, bemerkt indes, das sich nach dieser Formel für das Rubiadipin die Bildung desselben aus Rubian nicht erklären lasse.

Schunck betrachtet die Zersetzung des Rubians durch Ferment als mit der durch Säuren oder durch Alkalien In allen drei Fällen 🗪 im Wesentlichen übereinstimmend. werde das Rubian gleichzeitig in dreierlei Weise zersetzt = ein Theil werde unter Verlust von Wasser zu Alizarin; ein zweiter Theil gebe unter Verlust von Wasser Rubireting und Verantin nach gleichen Aequivalenten; ein dritter Thei gebe unter Aufnahme von Wasser bei Einwirkung vor Ferment Rubiafin und Rubiagin, bei Einwirkung von Säume ren Rubianin, bei Einwirkung von Alkalien Rubiadin. Stet s scheine sich Alizarin in der kleinsten, Rubiretin und Verar ==tin in etwas größerer, Zucker, Rubiagin und Rubiafin od die entsprechenden Substanzen in der größten Menge z k bilden. Das gewöhnliche Krappfärben beruht nach Schunc auf einer Bildung von Farbstoff durch die Einwirkung de im Krapp enthaltenen Ferments auf das Rubian. Einwirkung findet nicht mehr statt, wenn das Fermer feucht auf 100° erhitzt wurde; die Anwesenheit vo Schwefelsäure, arseniger Säure, essigs. Bleioxyd, Quecksilberchlorid oder Terpentinöl verlangsamte nur die Einwirkung des Ferments, und je mehr diese verzögert wurde um so mehr Rubiretin und Verantin und um so wenige Alizarin bildete sich; die Gegenwart kleiner Mengen Alk lien schien die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringe - Schunck beharrt bei seiner Ansicht, dass die färbend. Wirkung des Krapps lediglich auf dem Alizarin beruh und dass die von anderen Chemikern noch weiter angenommenen Farbstoffe nur unreines Alizarin seien; er such 2 namentlich darzuthun, dass die als Purpurin, Krapp-Purpu

ler Oxylizarinsäure bezeichnete Substanz ein Gemenge Farbatoffe n Alizarin und Verantin sei. -

Krapp-wurzel.

Auch diese letztere Behauptung hatte Schunck schon In Beziehung darauf und auf iher (1) aufgestellt. : hunck's Angabe (2), ein Gemenge von Alizarin und zrantin lasse sich mittelst essigs. Kupferoxydes zerlegen, zilte Debus (3) mit, dass bei der Fällung einer alkohochen Lösung von ihm dargestellter Oxylizarinsäure mit coholischem essigs. Kupferoxyd aller Farbstoff niederschlagen wurde, und aus dem Niederschlag sich wieder veränderte Oxylizarinsäure krystallisirt darstellen liefs.

W. Stein (4) untersuchte ein neues, angeblich aus Farbatoff ina stammendes Farbematerial, welches unter der Be-chinesischen chnung "chinesische Gelbbeeren" eingeführt war, in der at aber ein Gemenge holziger Theile und unaufgeschlos-1er Blüthen, wahrscheinlich von einer strauchartigen Paionacee (5), ist. Den darin enthaltenen, am besten durch denden 80 procentigen Weingeist ausziehbaren gelben rbstoff erkannte Stein als Rutinsäure; die bei 100° gecknete reine Säure ergab die Zusammensetzung C12H8O8 fttrocken enthielt sie noch 1 HO), nach dem Umkrystalren aus Essigsäure C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>. – Auch Kurrer (6) unsuchte die s. g. chinesischen Gelbbeeren (welche er als stalkörner bezeichnet), doch vorzugsweise aus dem techchen Gesichtspunkte; nach seinen Versuchen stehen sie m Unifärben baumwollener Gewebe der viel wohlfeileren zercitronrinde nach, wogegen in der Uniseidenfärberei mit n geeigneten Basen eine schöne, dem Waugelb ähnliche

<sup>(1)</sup> Jahresher. f. 1851, 541. — (2) Daselbst, 538 f. — (3) Ann. Ch. **BFM.** LXXXVI, 117; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 490. — (4) J. pr. em. LVIII, 399; Dingl. pol. J. CXXVIII, 362; Pharm. Centr. 1853, 3; Chem. Gaz. 1853, 221. - (5) Nach Martius (Neucs Jahrb. Pharm. I. 241) kommt dieses Farbmaterial auch unter der Bezeichnung wife vor, und besteht es aus den unentwickelten Blüthenknospen der phora japonica. - (6) Dingl. pol. J. CXXIX, 219; Pharm. Centr. **58**, 845.

Farbe erzeugt werden kann, welche sich gen Luft dauerhafter als Quercitrongelb erweist.

batoff der

Kurrer untersuchte auch noch ein ande s. chinechen Gelbsches Farbematerial, s. g. chinesische Gelbsc narbige Fruchtkern dieser Schoten besteht ga gedicktem Pflanzenfarbstoff, welcher sich in Wa vollkommen auflöst und als gelbe Saftfarbe d übrigens weder mit erdigen noch mit metallis auf der Baumwollenfaser eine dauerhafte Farbe

Farbstoff in der Faul.

L. A. Buchner (1) fand in der Wurz beum.
Wurzelrinde. Rhamnus frangula einen flüchtigen gelben Far chen er als Rhamnoxanthin bezeichnet. stellung desselben wird am besten der Abdam des alkoholisch-ätherischen Auszugs der Wui ähnlicher Weise, wie sie Mohr zum Sublimiren säure vorgeschlagen, der Sublimation unterwe erhält so das Rhamnoxanthin als ein hellgelbes. krystallinisches Sublimat. Es ist geschmacklo frei, damit gefärbtes Papier wird am Sonnenlich es löst sich nur wenig in reinem Wasser, leic und in Aether; in Alkalien löst es sich mit Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit p blutrother Farbe (aus letzterer Lösung fällt hellgelben, in Alkalien mit Purpurfarbe li schlag). Es kommt auch in geringer Men mesrinde und im Samen von Rhamnus fre in der Rinde und im Samen von Rham aber von den in den unreifen Beeren de und den in den Beeren von Rhamnus inf Farbstoffen verschieden.

<sup>(1)</sup> Aus den Anzeigen der Bayrischen XXXVI, 409 in Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 343; Pharm. Centr. 1854, 71; Instit. 1853, 340

J. J. Pohl (1) hat, unter Benutzung der von Anderen ermittelten specifischen Gewichte von Rohrzuckerlösungen bestimmten Gehalts, eine ausführliche Anleitung zu der Construction und dem Gebrauch von Saccharometern gegeben.

Gladstone (2) wurde durch die Erfahrung, dass eiserne Schiffe mit Zucker befrachtet stark angegriffen werden, veranlasst, Versuche über die Einwirkung des Zuckers auf Eisen anzustellen. Eisenstücke, in theilweise mit Rohrzuckerlösung gefüllten Flaschen befindlich, wurden an der Oberfläche der Flüssigkeit rasch angefressen, während der eingetauchte Theil lange unversehrt blieb; die Flüssigkeit enthielt Eisenoxydul, nach Gladstone in der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>11</sub>, FeO, und beim Zutritt von Luft schied sich Eisenoxyd aus und der freiwerdende Zucker wirkte wiederum auf das Eisen ein. Auf Eisenoxydhydrat wirkte Zuckerlösung nicht ein. Kein anderes Metall wurde durch Zuckerlösung so leicht angegriffen, als das Eisen.

Völckel (3) hat, zur Vervollständigung seiner früheren Untersuchungen über die Producte der Destillation des Zuckers (4), die dabei sich bildenden Gase untersucht. Er fand, dass bei langsamem Erhitzen einer nur kleinen Menge Zucker die Gasentwickelung sich erst kurz vor der Glühhitze zeigt, und zuerst fast reine Kohlensäure auftritt, welcher sich bei steigender Temperatur zunehmende Mengen brennbarer Gase, vorzugsweise Kohlenoxydgas mit weniger Kohlenwasserstoff C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, beimischen. Er knüpft an die Mittheilung der Resultate dieser Untersuchung noch eine allgemeine Betrachtung über die Zersetzung des Zuckers durch trockene Destillation. — Völckel (5) bestätigte ferner, dass Aldehyd wirklich unter den Destillationsproducten des Zuckers, doch nur in geringer Menge, auftritt.

Völckel (6) hat auch die Producte der trockenen Destil-

Holz; Destillationsproducte dosselben.

ucker

Ch. Pharm. LXXXVI, 63. — (2) Instit. 1854, 35. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 63. — (4) Jahresber. f. 1852, 651. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 66; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 68.

lation des Holzes (speciell des Buchenholzes) untersucht. producte namentlich das saure wässerige Destillat, den rohen Holzessig, und den sich in der Ruhe daraus abscheidenden Holztheer. Wir können hier von seinen Mittheilungen über diesen verwickelten Gegenstand nur die einzelnen Resultate hervorheben; hinsichtlich seiner Ansichten über die Destillation des Holzes im Allgemeinen und die Entstehungsweise der verschiedenen Producte müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, hinsichtlich einzelner von ihm Behufs technischer Anwendungen gegebenen Vorschriften auf den Bericht über technische Chemie.

> Der rohe Holzessig enthält nach Völckel in Auflösung flüchtige Substanzen (von indifferenten Holzgeist, mit dem Aceton isomere Körper, verschiedene flüchtige Oele; von basischen Ammoniak und eine geringe Menge flüchtiger organischer Basen, die von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Holzes herrühren; neben freier Essigsäure auch noch in gepaarter Verbindung enthaltene; Kreosot; endlich noch in geringer Menge eine oder mehrere flüchtige fette Säuren) und einige nicht flüchtige (Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele und namentlich des Paarlings der Essig-Die nicht flüchtigen Bestandtheile bedingen die rothbraune Farbe des rohen Holzessigs. Bei dem Vermischen desselben mit Kalilösung entsteht eine bei weiterem Zusatz wieder verschwindende Trübung, und später scheidet sich ein brauner Körper aus; bei dem Zusatz der Kalilösung verschwindet der eigenthümliche Geruch des Holzessigs. Der rohe Holzessig reducirt schon in der Kälte das salpeters. Silberoxyd, mehr bei Zusatz von Ammoniak und in der Wärme. Mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt unter Trübung eine stärkere Färbung, mit einer Lösung von saurem chroms. Kali eine tiefbraune Färbung.

> Bei der Destillation des rohen Holzessigs geht zuerst eine gelbliche Flüssigkeit über, s. g. roher Holzgeist (hauptsächlich essigs. Methyloxyd, Aceton, Xylit, Mesit u. a.), dann gelbliches saures Destillat (es giebt an Aether eine

geringe Menge flüchtiger Oele ab, die schwerer sind als Holz; Wasser und zu Alkalien dasselbe Verhalten zeigen wie das producte desselben. von Schweizer (1) aus dem rohen Holzgeist abgeschiedene Oel; nach Völckel besteht die Masse dieser Oele aus Pyroxanthogen, Kreosot, flüchtigen Oelen, die durch Alkalien zu braunen Substanzen werden, u. a.), und es bleibt zuletzt eine klare, rothbraune, sauer und schwach bitter schmeckende, syrupartige Flüssigkeit, welche Völckel als Holzessigtheer bezeichnet. Letzterer trübt sich mit Wasser und es scheidet sich eine schwarzbraune dickflüssige Substanz aus, die nach öfterem Auskochen mit Wasser (wo Essigsäure, Assamar, Kreosot u. a. entzogen werden) zu einer bei gewöhnlicher Temperatur festen spröden Masse wird, einem Gemenge eines in Aether löslichen rothbraunen Harzes und eines braunen in Alkohol löslichen Körpers.

Den dickflüssigen, zähen, dunkelbraunen Holztheer fand Völckel fast gänzlich mit dunkelbrauner Farbe in Weingeist löslich. Bei der Destillation des Holztheers gehen zuerst mit saurem Wasser gelb gefärbte Flüssigkeiten von beständig steigendem Siedepunkt über, hauptsächlich Zersetzungsproducte der Essigsäure; dann ein dickflüssiges gelb gefärbtes Oel, welches specifisch schwerer ist als Wasser und Kreosot enthält; wenn etwa die Hälfte des Theers abdestillirt ist, wird die rückständige Masse, schwarzes Pech, beim Erkalten fest. Das Pech enthält, außer den durch stärkere Hitze daraus austreibbaren Kohlenwasserstoffen (Reichenbach's Paraffin, Laurent's Chrysen Pyren), mehrere aus flüchtigen Oelen entstandene Hane, die theils nur in Weingeist, theils auch in Aether löslich sind, eine kleine Menge Kreosot, eine oder mehrere Organische Basen (2).

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 669. — (2) Zur Ergänzung dieser früherer (Jahresber. f. 1851, 524) Angaben theilte Völckel später Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 331; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 77) noch Polgendes über die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers mit. Bei der Destillation desselben ging zuerst mit saurem Wasser (Holzessig) gelb-

Holn; Destillationsproducte desselben.

Unter den Destillationsproducten des Ho suchte Völckel namentlich das Kreosot genauer war aus dem eben erwähnten schweren gelben T Reichenbach's Verfahren gewonnen worden durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge, Erhitz Kochen, Ausscheiden mit verdünnter Schwefe Destillation mit Wasser. So erhaltenes Kreosot weiteren Reinigung von Oelen, die das Gelbw selben beim Aufbewahren bewirken, in überschü centrirter Kalilösung gelöst, die Lösung mit V mischt und die sich ausscheidende kleine Men

gefärbtes, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oc dickflüssiges, gleichfalls gelbes Oel von größerem spec. Wasser. - Das leichte Theeröl begann schon bei 70° zu 70 bis 100° ging nur wenig über, aus essigs. Methyloxyd, A Mesit und den Zersetzungsproducten der letzteren bestal liess sich darin nicht mit Sicherheit nachweisen. Das bei Uebergegangene löste sich größtentheils in concentrirter und es schwamm nur eine geringe Menge Oels auf der Sä nach dem Waschen und Entwässern einen von 110 bis 15 Siedepunkt zeigte und von Völckel nach seinen Analy Toluol C1. H, und Xylol C1. H10 bestehend betrachtet wi dickflüssigen Lösung des Theeröls in der concentrirten schied Wasser eine ätherartige, aromatisch ricchende Flü mit Wasser destillirt farblos erhalten wurde, einen von steigenden Siedepunkt zeigte, und nach Völckel's Ans flüchtigeren Theil reines Mesityloxyd Colloo, in dem wenig Theile damit isomere Substanzen nebst kleinen Mengen I stoffen von der Zusammensetzung nC,H, enthielt. Das bei Uebergegangene enthielt vorzugsweise Oele von der Zuss n C, H, die bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsä theils ungelöst blieben; die aus der Lösung in Schwese schiedene Flüssigkeit zeigte 0,880 spcc. Gew. bci 15°, destil 150 und 175° über und besass annähernd die Zusamme Mesityloxyds C.H.O (Völckel glaubt, dass darin außer Menge der Kohlenwasserstoffe nC,H, auch etwas Kapnomo. enthalten gewesen sei). - Hinsichtlich des schweren ' Völckel seiner oben besprochenen Untersuchung Nichts bei diesen neueren Versuchen konnte er die von Reich Picamar, Pittakall und Cedriret bezeichneten Substanzen r diesem angegebenen Verfahren nicht auffinden.

seitigt, die klare Lösung längere Zeit in einer Destillirblase Destillationsgekocht, wo mit dem Wasser ein farbloses Oel (1) von fast producte desselben. dem gleichen spec. Gew. überging, und das Kochen fortgesetzt, bis das milchig übergehende, auch Kreosot enthaltende Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder klar wurde. Die in der Destillirblase rückständige dunkelgefärbte Verbindung des Kreosots mit Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so dafs sie noch schwach alkalisch reagirte, und destillirt, wo mit dem Wasser farbloses Kreosot überging. Das so erhaltene Kreosot begann bei 1000 schwach zu kochen, und unter steter Erhöhung des Siedepunkts destillirte Kreosot mit Wasser über; zwi-

(1) Dieses flüchtige Oel bezeichnet Völckel als Kapnomor, da es mit dem von Reichenbach (Ann. Ch. Pharm. XII, 323; J. pr. Chem. 4 1; Berzelius' Jahresber. XV, 402) unter diesem Namen beschriebenen Körper in vielen Stücken übereinstimmt (vgl. auch S. 547); er hült die von Reichenbach beschriebene Substanz für ein, namentlich durch die Einwirkung der Schweselsäure entstandenes, Zersetzungsproduct des von ihm als Kapnomor bezeichneten Oels. - Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Kapnomor behandelte Völckel zum Zweck der vollständigen Befreiung von Kreosot noch einigemale mit concentrirter Kalilösung, destillirte es dann mit Wasser, schüttelte es zur Entfernung einer kleinen Menge einer flüchtigen Basis mit verdünnter Schwefelsäure, entwässerte es über Chlorcalcium und destillirte es noch einmal für sich. erhaltene farblose Ocl begann bei 180° zu kochen, der Siedepunkt stieg schnell auf 200°, und bei 200 bis 208° destillirte unter langsamem Steigen des Thermometers das Kapnomor über (eine kleine Menge eines stark gefärbten dickflüssigen Oels blieb als Rückstand). Die verschieden en Portionen des zwischen 200 und 208° Uebergegangenen er-Taben dieselbe, der Formel C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>1</sub> entsprechende Zusammensetzung, und V & lckel glaubt, dass das Kapnomor sich aus dem Kreosot, für das er die Formel C, H, O, annimmt, durch Ausscheiden der Elemente der Serfreien Essigsäure C, H,O, bilden könne. Das Kapnomor ist nach Völckel eine klare farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,995 spec. Gew. bei 15°,5; bei lüngerem Aufbewahren fürbt es sich &elblich; für sich ist es in Kali unlöslich, löst sich aber mit Kreosot zusammen darin auf; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine parpurrothe Lösung, die beim Vermischen mit Wasser farblos wird -Vie von Reichenbach noch als Bestandtheile des Holztheers betrachteten und als Picamar, Cedriret und Pittakall bezeichneten Substanzen konnte Völckel in dem Buchenholztheer nicht auffinden.

und hier ging farbloses wasserfreies Kreosot über; the 208° ging das Kreosot schwach gelb gefärbt über, and bei 220° war noch eine kleine Menge braunschwarzer, in der Wärme dickflüssiger, in der Kälte fester, noch Kreosot en \*haltender Substanz rückständig. Bei dem Rectificiren des bei 200 bis 208° übergegangenen Kreosots ging das Meiste bei 202 bis 205°, der kleinere Theil bei 205 bis 209° über 5 das zuletzt Uebergehende war gelblich gefärbt und auch hier blieb wieder eine kleine Menge dickflüssigen, beim Erkalten festwerdenden Rückstands. Die verschiedenen Portionen des bei 202 bis 209° übergegangenen Kreosots ergaben dieselbe, der Formel C24H14O3 entsprechende Zusammensetzung (gefunden 72,4 bis 72,5 pC. Kohlenstoff und 7,0 bis 7,2 pC. Wasserstoff), welche von der von Ettling (1) für von Reichenbach selbst dargestelltes Kreoso & gefundenen abweicht; Völckel glaubt, dem letzteren sen noch Kapnomor beigemischt gewesen. Eine Bleioxydverbindung des Kreosots erhielt Völckel durch Lösen vor Kreosot in dem mehrfachen Volumen wasserfreien Weingeists, Zusatz von concentrirtem Ammoniak, Mischen diese = Flüssigkeit, die sich ohne Ausscheidung von Kreosot mit viel Wasser verdünnen lässt, mit einer verdünnten und mit Ammoniak versetzten Lösung von essigs. Bleioxyd; die so als weißer Niederschlag erhaltene Bleiverbindung ergab nach raschem Auswaschen auf einem bedeckten Filter. Pressen zwischen Fließpapier, Trocknen unter der Luftpumpe und dann bei 100° eine der Formel C24H13O45 PbO + 2 PbO entsprechende Zusammensetzung. Das reine Kreosot ist nach Völckel farblos, an der Luft sich nich & verändernd, beim Aufbewahren farblos bleibend, von 1,076 spec. Gew. bei 15%,5.

Auch Gorup-Besanez (2) hat Versuche über des

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. VI, 208. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII. 223; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 79; Pharm. Centr. 1853, 881; Chem. Gaz. 1854, 121; Pharm. J. Trans. XIII, 289.

ot angestellt und beharrt dabei, das durch Destillation Holz; Holz entstandene (er untersuchte aus Böhmen bezo- producte desselben , dort nach Reichenbach's Verfahren aus Buchenneer dargestelltes Kreosot) als wesentlich verschieden lem Phenol zu betrachten (1). Das zu diesen Vern verwendete rohe Kreosot stimmte nach seinen en Characteren und dem allgemeinen Verhalten mit on Reighenbagh als Kreosot beschriebenen Subüberein. Es begann bei 90°, unter stetem Steigen iedepunkts, zu sieden; der bei weitem größte Theil ben ging aber zwischen 203,5 und 208° über. Dieser whirde abermals rectificirt, mit geschmolzenem Chlorm tagelang zusammengestellt, und nochmals rectificirt, er Siedepunkt einige Zeit bei 2030,5 constant blieb, aber langsam stieg. Das so gereinigte Material war arblose ölige, nicht oder erst nach längerer Zeit schwach unkler färbende, das Licht stark brechende Flüssigkeit genthümlichem rauchähnlichem Geruch und beißendem endem Geschmack, von 1,040 spec. Gew. bei 11°,5, bei sehr niederen Temperaturen flüssig bleibend, in er wenig löslich, mit Weingeist, Aether und Schweılenstoff nach allen Verhältnissen mischbar, in gewöhn-Essigsäure sich nur theilweise lösend, giftig, Schwefel i und Eiweiss coagulirend. Es löste sich in Ammoniak in der Kälte; bei dem Verdunsten der Lösung bei entwich alles Ammoniak. Es löste sich in Aetzkali, lie Lösung färbte sich nach einigem Stehen bräunlich; Erhitzen mit wässerigem Kali entwich alles Kreosot einend unverändert, bei dem Destilliren des Kreosots veingeistiger Kalilösung ging mit dem Weingeist ein stisches Oel über. Durch schmelzendes Aetzkali und durch gebrannten Kalk wurde das Kreosot gleichfalls at (vgl. S. 546 f.). Durch Eisenchlorid wurde das sot nicht verändert; mit salpeters. Silberoxyd erwärmt

<sup>)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 527.

bewirkte es die Bildung eines Silberspiegels (auch die producte anderer edler Metalle reducirte es); beim Auftropfed frisch gefälltes Silberoxyd erhitzte es sich bis zur En dung und Explosion; bei allmäligem Zusatz von S oxyd zu Kreosot trat dunkle Färbung ein und neben: cirtem Silber entstanden oxals. Silberoxyd und verschie harzartige Körper. Mit concentrirter Schwefelsäure mi das Kreosot sich unter schwacher Erwärmung zu purpurvioletten Flüssigkeit, in welcher eine Verbin enthalten war, die ein lösliches, beim Verdunsten der sung sich jedoch leicht zersetzendes Barytsalz gab. centrirte Salpetersäure bewirkte unter Erhitzung und sc cher Gasentwickelung Verharzung (bei allmäligem Z kleiner Mengen Kreosot zu in einer Retorte gelind erwäi Salpetersäure bildete sich Oxalsäure und das Destillat blausäurehaltig); verdünnte Salpetersäure wirkte äh aber langsamer. Eine Mischung von Salpetersäure Schwefelsäure löste das Kreosot unter heftiger Einwir mit gelbrother Farbe, und auf Zusatz von vielem W zu der Lösung schied sich eine kleine Menge eines v lich-gelben, explosiven amorphen Körpers aus. Bei Zuleiten von Chlorgas zu Kreosot trübte sich dieses färbte sich dann, unter steter Entwickelung von Salzsi bräunlich und dann purpurroth; ein krystallinisches überhaupt ein ganz bestimmtes Zersetzungsproduct Ein mit Salzsäure befeuchteter sich nicht erhalten. wieder getrockneter Tannen - oder Fichtenholzspahn fi sich nach dem Eintauchen in Kreosot nicht blau, son höchstens schwach grünlich. — In dem Kreosot von schiedenen Darstellungen fand Gorup 74,7 bis 75,8 . Kohlenstoff und 7,8 bis 8,0 pC. Wasserstoff; er glaubt, das reine Kreosot wahrscheinlich der Formel C20 H10O4 sprechend zusammengesetzt sei. Eine krystallinische bindung des Kreosots mit Kali liefs sich nicht erha auch nicht eine Verbindung mit Bleioxyd, welche die I stellung der Formel des Kreosots erlaubt hätte.

Bei Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Holz; Destillations. Kreosot in gelinder Wärme erfolgte alsbald eine stürmische producte desselben. Reaction; das Kreosot fürbte sich zuerst braun, verdickte sich dann und wurde unter steter Entwickelung von Salzsaure wieder heller, unter Ausscheidung einer röthlichen zähen Masse von durchdringendem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch, die nach tagelang fortgesetzter Einwirkung hellgelb wurde und beim Erkalten Pflasterconsistenz annahm. Wurde dann, wo bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali sich Chlor entwickelte, die Operation unterbrochen und die überstehende Flüssigkeit von der abgesetzten pflasterartigen Masse abgegossen, so erschien letztere voll von glänzenden gelben Schüppchen, die durch Auswaschen erst mit kaltem Weingeist und dann mit heißem verdünntem Weingeist und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem starkem Weingeist gereinigt wurden. So dargestellt bildete diese Verbindung mikroscopische rhombische Tafeln, die über 1200 sublimirten, in Wasser fast unlöslich waren, in kaltem Weingeist sich sehr wenig, in kochendem Weingeist von 0,82 spec. Gew- sich auch nur schwer (in 171 Th.), in Aether leicht lösten; sie wurden durch Essigsäure und durch Salpetersäure in der Wärme ohne Veränderung gelöst, von Salzsäure nicht angegriffen, durch concentrirte Schwefelsäure, durch schweslige Säure und durch Alkalien zersetzt; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz, welche Gorup als Hexachlorxylon bezeichnet, entsprach der Formel C<sub>26</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. — Bei Einwirkung von schwefligs. Gas auf in Wasser vertheiltes Hexachlorxylon verwandelte sich letzteres in bräunlichweiße prismatische Kryställchen, welche mit einer Mischung von Weingeist und Aether eine gelbliche, bald jedoch dunkler werdende Lösung gaben, aus der sich beim Verdunsten erst dunkelviolette lange Nadeln, dann aus der davon getrennten Flüssigkeit bräunlich-weiße dünne Prismen ausschieden. Letzteren (bei 100° getrocknet) giebt Gorup die Formel C20H10Cl6O6 (der Chlorgehalt

wurde nicht bestimmt) und bezeichnet sie hydroxylon; dieses war in Wasser wenig, in in Aether leichter löslich (bei der Lösung s dieses Körpers stets in die violette Verbi gehen), sublimirte bei 180° ohne vorheriges ( die im durchfallenden Lichte dunkelvioletten, Lichte dunkelgrünen Nadeln vermuthet Go mögen zu der bräunlich-weißen Verbindun Beziehung stehen, wie Städeler's (1) vi hydrochinon zum farblosen, und hiernach setzung  $C_{26}H_{12}Cl_6O_{10} = C_{26}H_8Cl_6O_6 + 4$ Gorup glaubt, dass die von ihm als Hexi zeichnete Substanz aus einem Körper C261 dem Chinon vergleichbar sei, entstehe, un Substitutionsproduct desselben Körpers, C<sub>26</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>6</sub>, bilde sich auch noch bei der I Salzsäure und chlors. Kali auf Kreosot in g und lasse sich aus der Flüssigkeit, welche d der mit kaltem Weingeist ausgewaschener Masse (S. 545) mit heißem verdünntem W wird, in glänzenden goldgelben rhombischen die bei 165 bis 180° ohne vorheriges Schr sind (eine Bestimmung des Chlorgehalts Verbindung wurde nicht ausgeführt).

Nach Gorup bildet sich aus dem wirkung von schmelzendem Aetzkali, b gebrannten Kalk oder bei Destillation Kalilösung ein und dasselbe Zersetzung Menge, ein anfänglich farbloses, dans Oel von großem Lichtbrechungsvermög als Wasser, angenehm aromatisch rischmeckend, bei der Destillation zw übergehend, entzündlich, unlöslich Weingeist und in Aether. Gorup

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1849, 321.

product für identisch mit Reichenbach's Kapnomor (vgl. Rola; Destillations-S. 541). Bei dem Mischen von Kreosot mit Kalk trat Er- products desselben. wärmung und schwärzliche Färbung ein; beim Erhitzen ging zwischen 100 und 180° eine milchige Flüssigkeit über, zwischen 180 und 1900 das erwähnte leichte Oel, zwischen 203 und 208º ein Oel von größerem spec. Gew. als Wasser, von anderem Geruch und anderer Zusammensetzung als das Kreosot.

Völckel (1) spricht in einer späteren Mittheilung über das Verhalten des Kreosots zu Kalk bei höherer Temperatur die Ansicht aus, das von Gorup untersuchte Kreosot sei nicht rein gewesen. Nach seinen Beobachtungen tritt beim Mischen von reinem wasserfreiem Kreosot mit frisch geglühtem Kalk keine Erwärmung ein, beim Erhitzen der Mischung geht beim Siedepunkt des Kreosots reines Kreosot über, und erst bei höherer Temperatur wird das mit dem Kalk verbundene Kreosot zersetzt; es geht dann eine geringe Menge eines gelblichen Oels und zuletzt brennbares Gas über. Das gelbliche Oel zeigte einen von 1200 über 200° steigenden Siedepunkt, und den wenigst flüchtigen Theil desselben betrachtet auch Völckel als iden tisch mit dem Kapnomor.

Mann (2) hat die Resultate seiner Versuche über die Schlefe-Darstellung von Schiessbaumwolle mitgetheilt, welche zum (Pyroxylla). Zweck der Bereitung von Collodion sich in alkoholhaltigem Aether leicht und vollständig lösen soll. Seiner Ansicht "ach kommt es dabei vorzüglich auf den Wassergehalt der Schwefelsäure, auf die Temperatur und Zeit bei der Einwirkung und auf die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an, über welchen letzteren Punkt er indess Nichts Genaueres angiebt. — Er

<sup>512. (1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 806; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, — (2) Petersb. Acad. Bull. XI, 209; Dingl. pol. J. CXXIX, 114; Dr. Chem. LIX, 241; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 393; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 351; Pharm. J. Trans. XIII, 68; J. pharm. [3] XXIV, 271.

empfiehlt, 20 Theile gepulverten Kalisalpeter mit 31 Theilen (Pyroxylin). Schwefelsäure von 1,830 bis 1,835 spec. Gew. bei 15° bis zum Zergehen des Salpeters anzurühren, in die unter 50erkaltete Mischung 1 Th. Baumwolle (die eben so wenig alt 1 der Salpeter vorher getrocknet zu werden braucht) einzutragen und gut durchzuarbeiten, das Ganze in dem m einer Glasplatte bedeckten Gefäs ungefähr 24 Stunde lang bei etwa 28 bis 30° stehen zu lassen, das Produ dann in einem Mörser mit kaltem Wasser bis zum Aung hören der sauren Reaction auszuwaschen und durch Behandlung mit siedendem Wasser von den letzten Spuren schwefels. Kalis zu befreien. Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage bei ungefähr 30° in der Mischung, so gewinnt das Präparat an Güte; bei nur 10 bis 20 Minuten währender Einwirkung erhält man ein unvollkommeneres Präparat -Für die Anwendung von Natronsalpeter nimmt man 33 Th. Schwefelsäure von 1,800 spec. Gew., 17 Th. Natronsalpeter und 1/2 Th. Baumwolle; da hier die Mischung bald krystallisirt, ist die Anwendung von Kalisalpeter practisch vorzüglicher. - Gute Präparate erhält man auch bei Anwendung von größeren Mengen Schwefelsäure, z. B. 66 Th. Schwefelsäure von 1,800 spec. Gew., 20 Th. Kalisalpeter und 2 Th. Baumwolle; oder 68 Th. Schwefelsäure von 1,790 spec. Gew., 17 Th. Natronsalpeter und 1 Th. Baumwolle. — Für Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure sind passende Verhältnisse: 13 Th. Schwefelsäure von 1,632 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Baumwolle; oder 45 Th. Schwefelsäure von 1,750 bis 1,753 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Th. Baumwolle. Die Baumwolle wird in der auf etwa 5° abgekühlten Säuremischung gut durchgearbeitet, das Ganze dann in einem bedeckten Gefäss bei 5 bis 8° 24 Stunden lang stehen gelassen, die Säure möglichst durch Auspressen und dann durch Auswaschen mit kaltem Wasser weggeschafft. -Die Darstellungszeit lässt sich, doch nicht immer mit Vor-

theil für das Präparat, abkürzen, indem man die Baumwolle schienetwa 1 Stunde lang bei 40 bis 50° mit der säurehaltenden (Pyroxylla). Mischung behandelt. — Auch bei 0° verwandelt die Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure die Baumwolle, doch nur langsam und unvollkommen; die Temperatur von 5 bis 8º scheint hier die günstigste zu sein. - Das nach einer der vorhergehenden Verfahrungsweisen erhaltene Präwarat löst sich, namentlich gleich nach dem Auswaschen stark ausgepresst und zwischen Fliesspapier von anhängender Feuchtigkeit befreit, in einer Mischung von 7 bis 8 Th. gewöhnlichem wasserhaltigem Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol leicht auf, und die Lösung lässt sich mit eben so viel Aether ohne Ausscheidung verdünnen. Das vollkommen trockene Präparat löst sich nur langsam in dieser Mischung, rasch aber nach dem Anfeuchten und Auspressen. In einer Mischung aus 8 Th. wasserfreiem Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol löst sich das Präparat unvollständig oder gar nicht, in wasser- und alkoholfreiem Aether nicht, in wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkohol im Allgemeinen nicht (das durch 2 stündige Behandlung von 1 oder 2 Th. Baumwolle mit 13 Th. Schwefelsäure von 1,632 spec. Gew. und 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. bei 40 bis 50° dargestellte Präparat löste sich in wasserfreiem Alkohol, und die dickflüssige klare Lösung hinterliess auf einer Glasplatte verdunstend ein farbloses Häutchen; die Lösung dieses Präparats in der Mischung von gewöhnlichem Aether und Alkohol hinterliess ein nicht durchsichtiges, sondern opalisirendes Häutchen). - Das zur Darstellung von Collodion geeignetste Präparat brennt langsamer und ruhiger ab, als die eigentliche Schießbaumwolle, und lässt nur selten einen kohligen Rückstand; es kann bei 100° getrocknet und ohne Veränderung an der Luft aufbewahrt werden.

Nach E. M. Plessy und J. Schlumberger (1) löst

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société industr. de Mulhouse XXV, 187; Dingl. pol. J. CXXXI, 858.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

sich die Schiefsbaumwolle auch in Holzgeist, und sie glauben, dass diese Art Collodion der geringeren Flüchtigkeitdes Lösungsmittels wegen in manchen Fällen vortheilhaftez; anzuwenden sei, als die ätherische Lösung der Schiefsebaumwolle.

Nach A. Béchamp (1) lässt sich aus Schiessbaumwoll mittelst Eisenchlorür gewöhnliche Baumwolle regenerires Lässt man bei 100° eine gesättigte Lösung von Eisenchlorauf Schiessbaumwolle einwirken, so nimmt die Flüssigk dunkle Färbung an und reines Stickoxyd entwickelt sich nach beendigter Gasentwickelung hat man gewöhnliche Baumwolle, mit Eisenoxyd imprägnirt. Das mittelst Salz. säure vom Eisenoxyd befreite Product ergab 43,3 pC. Kohlenstoff und 6,3 Wasserstoff, es liefs sich wie gewöhnliche Baumwolle nach Braconnot's Verfahren in eine zuckerartige und eine dextrinartige Substanz umwandeln, und gab mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wieder Schiessbaumwolle. Bechamp giebt noch an, dass sich mittelst verschiedener Eisenoxydulsalze aus verschiedenen Nitroverbindungen die ursprünglichen Substanzen regeneriren lassen.

Kyloïdin.

Anknüpfend an seine früheren Mittheilungen über freiwillige Zersetzung explodirender Nitroverbindungen (2) berichtet J. H. Gladstone (3) über einen Fall, wo aus Stärkmehl bereitetes Xyloïdin, welches 6 Jahre lang ohne Veränderung aufbewahrt worden war, plötzlich Gas au entwickeln begann (darunter viel Cyanwasserstoff) und in wenig Wochen nur etwas zähe Flüssigkeit hinterliefs.

Rochleder und R. Schwarz (4) haben das Aesculin thümliche Prianzen untersucht. Zur Darstellung desselben befolgten sie Minor's Aesculin.

Compt. rend. XXXVII, 134; Instit. 1858, 261; J. pr. Chem.
 LX, 187; Pharm. Centr. 1853, 703. — (2) Jahresber. f. 1852, 660. —
 Pharm. J. Trans. XIII, 215. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 70; Ans.
 Ch. Pharm. LXXXVII, 186; J. pr. Chem. LIX, 198; im Ausz. Pharm.

Verfahren (1), das Decoct der Rosskastanienrinde mit ein- Aceculin. sch-essigs. Bleioxyd zu fällen, das Filtrat mittelst Schwefelrasserstoff von Blei zu befreien, und die zur schwachen yrupconsistenz concentrirte Flüssigkeit krystallisiren zu Das Aesculin wurde durch Auspressen von der ssen. Intterlauge befreit, 3- bis 4 mal aus heißem 40 grädigem Veingeist und eben so oft aus Wasser umkrystallisirt, und ie zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser ausgeraschen, bis nur ein Dritttheil zurückblieb, welches als sines Aesculin betrachtet wurde. Dieses ist blendend reiss, erscheint in Form von Prismen, die oft kugelförmig ruppirt sind, ist bitter und geruchlos; die wässerige Löung wird durch dreifachbasisch-essigs. Bleioxyd gefällt nd der blassgelbliche Niederschlag zersetzt sich beim Ausvaschen theilweise. Im Uebrigen fanden Rochleder und schwarz die Angaben Trommsdorff's d. ä. (2) über Sie erhielten bei der Analyse las Aesculin bestätigt. Lahlen, die mit den von Trommsdorff d. j. (3) gefunienen nahe übereinstimmen, ersetzen aber die von letzterem regebene Formel C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>O<sub>10</sub> durch C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>O<sub>26</sub>, als die Zersetzung des Aesculins durch Mineralsäuren besser erklärend.

Wird Aesculin mit so viel Wasser, als zur Lösung desselben bei Siedehitze nöthig wäre und welchem 1/8 seines Volums an Schwefelsäure zugesetzt ist, übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich das Aesculin, die Flüssigkeit wird gelb und bald scheiden sich nadelförmige Krystalle aus; ist die Flüssigkeit so weit concentrirt, dass

Centr. 1853, 305; J. pharm. [3] XXIII, 474; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 373; Chem. Gaz. 1853, 301. An dem Ende dieser Abhandlung giebt Bochleder eine Zusammenstellung der Körper, die sich in Berührung mit Emulsin oder verdünnten Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in in Kohlehydrat und ein oder zwei andere Producte spalten, und ertlärt sich gegen die Formeln, welche Laurent (Jahresber. f. 1852, 481) für mehrere solcher Körper und namentlich die Gerbsäuren vorgeschlagen hatte. — (1) Arch. Pharm. [1] XXXVIII, 130; Berzelius' Jahresber. XII, 174. - (2) Arch. Pharm. [2] XVI, 206; Berzelius' Jahresber. XVI, 283. - (3) Arch. Pharm. [2] XIV, 205; Berzelius' Jahresber. XVI, 286.

**Lesculin** 

sie sich (durch weiter eingreifende Einwirkung der Schwefelsäure) an den Rändern der Schale zu färben beginnt, so lässt man erkalten und trennt die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle, Aesculetin, von der Flüssigkeit, welch letztere nach Behandlung mit kohlens. Bleioxyd, Kochemit Thierkohle und Verdunsten im Wasserbad einen schwacgelblichen süßen Syrup hinterläßt, der allmälig zu einweißen Krystallmasse erstarrt. - Das Aesculetin wird dur-Kochen der Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisir 🕳 von einem braungelben Farbstoff größtentheils befre it. ganz rein erhält man es durch Befeuchten mit etwas Am moniak und Waschen mit Wasser, bis sich 3/3 der gelben Masse gelöst haben, Lösen des Rückstands in Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure, wo sich farblose Krystalle von Aesculetin abscheiden. Das Aesculetin ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der erkaltenden Lösung in, der Benzoësäure ähnlichen, Nadeln und Blättchen ab; es löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, leicht in mit etwas Alkali versetztem Wasser zu goldgelber Lösung, welche auf Zusatz einer Säure farblos wird und das Aesculetin ausscheidet; aus der Lösung in der kleinsten Menge siedender Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine Ammoniakverbindung in citrongelben Blättchen ab, die an der Luft bald unter Verflüchtigung des Ammoniaks weiss werden. Erhitzt schmilzt das Aesculetin und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle und Bildung von wenig, mit gelbem brenzlichem Oele getränktem Sublimat. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid ohne Bildung eines Niederschlags dunkelgrün gefärbt. Für das bei 100° getrocknete Aesculetin geben Rochleder und Schwarz die Formel C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>; für den aus einer siedenden wässergen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd gallertartig gefällten, mit siedendem Wasser ausgewaschenen, bei 100° getrocknet dem Gummigutt ähnlich sehenden Niederschlag 6 C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub> + 11 PbO; für den aus einer weingeistigen

ung des Aesculetins mit weingeistigem einfach-essigs. Aesculin. oxyd pulverig gefällten, mit heissem Weingeist gechenen, bei 100° getrockneten citrongelben Niederschlag C<sub>18</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 19 PbO. – Der neben dem Aesculetin sich ende süße krystallisirbare Körper reducirt Kupferoxyd der Lösung desselben in Kali beim Erwärmen augenklich zu Oxydul; bei 100° getrocknet ergab er die ammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>13</sub>. — Die Zersetzung des Aescudurch Säuren erklären Rochleder und Schwarz h dem Schema:  $C_{42}H_{24}O_{26} + 8 HO = C_{18}H_{6}O_{8}$  $2 C_{19}H_{13}O_{13}$ .

In einer späteren Abhandlung (1) theilen Rochleder . Schwarz ihre Resultate über die Einwirkung von ulsin auf das Aesculin mit. Eine kalt gesättigte Lösung Aesculin, die mit einer Lösung von Emulsin (aus ven Mandeln) versetzt bei 26 bis 30° hingestellt wird, et sich bald unter Ausscheidung von Aesculetin. Die h beendigter Einwirkung vom ausgeschiedenen Aescun getrennte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen einen skstand, aus welchem heißer Weingeist mit Hinterlasg des Emulsins Zucker und etwas Aesculetin auszieht; dem Gemenge der beiden letzteren Substanzen erhält durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser oder besser ch Fällen der siedenden Lösung mit einfach-essigs. Bleid und Abscheidung des Bleis aus dem Filtrat durch wefelwasserstoff den Zucker rein in wässeriger Lösung. ser Zucker ist gährungsfähig, reducirt Kupferoxyd in alischer Lösung zu Oxydul, und ergab bei 100° geknet die Zusammensetzung C12H12O12. Für die Zerung des Aesculins unter dem Einfluss von Emulsin en Rochleder und Schwarz die Gleichung C42H24O26 **6 HO** =  $C_{18}H_6O_8 + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ ; das Aesculin lieferte dieser Zersetzung 70,7 pC. bei 100° getrockneten Zucker,

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 834; J. pr. Chem. LX, 291; im Ausz. . Ch. Pharm. LXXXVIII, 356; Pharm. Centr. 1853, 728 ff.

während sich nach der angeführten Gleichung 74,4 pC. berechnen.

Saponin.

In der letzteren Abhandlung theilen Rochleder und Schwarz auch Untersuchungen über das Saponin mit. Sie stellten es aus der Wurzel von Gypsophila Struthium L. dar, in welcher Bley (1) einen eigenthümlichen, als Struthiin bezeichneten Bestandtheil aufgefunden hatte, welcher nach Bussy (2) mit dem Saponin aus der Saponaria officinalis L. identisch ist. Die zerschnittene Wurzel wurde mit 40 grädigem Weingeist ausgekocht, und aus dem siedend heis filtrirten Decoct schied sich bei 24 stündigem Stehen an einem kühlen Ort Saponin aus, welches mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen wurde; es zeigte die für das Saponin angegebenen Eigenschaften. Mit Gummi und Zucker verunreinigt erhält man das Saponin, wenn man das mit schwachem Weingeist bereitete und concentrirte Decot mit wasserfreiem Weingeist versetzt. Für das bei 100° getrocknete Saponin geben Rochleder und Schwarz die Formel C24H20O14. - Die mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung des Saponins scheidet beim Sieden alsbald weiße oder schwach gelbliche gallertartige Flocken aus, welche durch Lösen in siedender Essigsäure, Mischen der siedend filtrirten Flüssigkeit mit Wasser und Erkaltenlassen rein erhalten werden; bei 100 oder 120 bis 125° getrocknet ergab dieser Körper die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit wechselndem, höchstens 1 Acq. betragendem Wassergehalt, und Rochleder und Schwarz betrachten ihn als identisch mit der Chinovasäure. Neben dieser bildet sich bei der Zersetzung des Saponins durch verdünnte Säuren in der Hitze noch eine Substanz, welche durch Behandlung der Flüssigkeit mit kohlens. Bleioxyd Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten der vom Schwefelblei getrennten

<sup>(1)</sup> Trommsdorff's n. Journ. XXIV, 1.95; Berzelius' Jahresber. XIII, 316. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 800; Berzelius' Jahresber. XIII, 316.

üssigkeit als fade schmeckender, gelbbräunlicher, in Was- 8-ponin. r leicht löslicher Rückstand erhalten wurde und bei 100° trocknet die Zusammensetzung C12H11O11 ergab. rsetzung des Saponins durch Kochen mit verdünnten iuren (schon Essigsäure bewirkt dieselbe) drücken Rochder und Schwarz aus durch die Gleichung C24H20O14  $C_{12}H_{9}O_{3}+C_{12}H_{11}O_{11}$ . — Eine Säure, wie sie Frem y (1) s dem in den Früchten der Rosskastanie enthaltenen und Saponin betrachteten Bestandtheil durch Erwärmen mit asser bei Gegenwart von Säure erhalten und als Aesculinwe bezeichnet hatte, liess sich aus dem Saponin der urzel von Gypsophila nicht darstellen.

Keller (2) hatte aus der Rinde von Frazinus excelsior rch Fällen des wässerigen Decocts mittelst basisch-essigs. eioxyd und Verdunsten des von Blei befreiten Filtrats ter schmeckende Prismen erhalten, die als eine Base trachtet und von Buchner d. ä. als Fraxinin bezeichnet Rochleder und Schwarz (3) erhielten auf 3se Art aus der Eschenrinde ein bitteres braungelbes stract mit nadelförmigen Krystallen, die sich gereinigt als annit auswiesen.

Erfahrungen über die Darstellung des Santonins theilte Santonin. ertram (4) mit; Lecocq's Verfahren (5) fand er nicht friedigend. — Ueber Capsicin, aus den Früchten von Capsicin. psicum annuum, machte Landerer (6) Mittheilungen, ne indess diesen eigenthümlichen Bestandtheil in reinerem ıstand erhalten zu haben.

Delffs (7) hat den in den Lorbeeren enthaltenen infferenten krystallisirbaren, als Laurin bezeichneten Bestandeil untersucht, welchen Bonastre (8) entdeckt hatte.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [2] LVIII, 101; Berzelius' Jahresber. XVI, 201. (2) Repert. Pharm. [1] XLIV, 438. — (3) In der S. 550 angef. Abhandl. (4) Zeitschr. Pharm. 1853, 45. — (5) Jahresber. f. 1852, 671. — Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 34. - (7) J. pr. Chem. LVIII, 434; Auss. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 354. — (8) J. pharm. [2] 30; Berzelius' Jahresber. V, 263.

aurin

Delffs stellte denselben aus den entschälten (ob das Laurauch in der Hülle der Samen enthalten sei, läst er dah gestellt sein) und zerstossenen Lorbeeren in folgender A dar. Dieselben werden 2- bis 3 mal mit 85- bis 90 proc tigem Weingeist ausgekocht, die siedend heiss filtri Flüssigkeit zur Ausscheidung des Laurostearins einige T lang in einem bedeckten Gefäss in der Kälte stehen gelass en die vom Laurostearin getrennte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheiden sich hierbei prisma. tische Krystalle aus, untermischt mit Tropfen eines bald dick werdenden Oels. Die Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgenommen, sogleich zwischen Fliesspapier ausgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. erhaltene Laurin ist blendend weiß, geruch- und geschmicklos, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich auch in kaltem Weingeist (die Lösung wird weder durch essigs. Bleioxyd noch durch salpeters. Silberoxyd gefällt); die Krystallform scheint rhombisch zu sein (ein Prisma mit einem auf die schärferen Kanten aufgesetzten Doma). Die Zusammensetzung entsprach der Formel C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>, die sich indess nicht durch die Analyse von Verbindungen controliren ließ Delffs findet das Laurin am meisten dem von Lenoir(1) untersuchten Lactucon analog, und schlägt vor, die Formel des letzteren in C40H33O3 umzuändern, welche verglichen mit der des Laurins die homologen Substanzen zukommende Zusammensetzungsdifferenz zeigen würde...

Phycit.

Lamy (2) hat in einer neueren Mittheilung über den Phycit, welchen er als C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>12</sub> betrachtet, seinen früheren Angaben (3) über diesen Körper nur zugefügt, dass derselbe rhombisch krystallisire, mit Basen oder Chlornatrium keine bestimmten Verbindungen eingehe, und die Lösung von weins. Kali, schwefels. Kupseroxyd und Kali

Ann. Ch. Pharm. LX, 83; Berzelius' Jahresber. XXVII, 483. –
 Compt. rend. XXXVI, 655; Instit. 1853, 121; Pharm. Centr. 1853, 302. –
 Jahresber. f. 1852, 676.

mur schwierig reducire. - R. Wagner (1) vermuthet, der Phycit möge mit dem Erythromannit oder Erythroglucin (2) identisch sein.

F. Unger (3) hat Versuche zur Entscheidung der Pflanzen Frage angestellt, ob die Blätter der Pflanzen dunstförmiges Pflanzen-Wasser aus der Atmosphäre aufnehmen, und kommt zu dem Schlusse, dass dies bei normaler Function der Blätter miemals der Fall sei, die Blätter vielmehr unter allen Umständen Wasserdunst in die Atmosphäre abgeben. - Aus Versuchen über die Luftausscheidung lebender Pflanzen folgert Unger (4), dass alle Luftentwicklung der Pflanzen unter Wasser nur im Sonnenlichte stattfinde, bei zerstreutem Tageslichte sich vermindere und bei vollkommenem Mangel desselben völlig aufhöre. Wasserpflanzen von höherer Organisation entwickeln nicht an ihrer Oberfläche Luft, sondern geben dieselbe nur aus den verletzten Luftgängen von sich; es finde dabei eine Strömung von den oberen Theilen der Pflanze nach den unteren statt. Die von den Pflanzen im Sonnenlichte ausgeschiedene Luft enthalte stets außer Sauerstoff noch eine größere oder geringere Menge Stickstoff; die quantitative Zusammensetzung variire nicht nur in verschiedenen Pflanzen, sondern auch in einer und derselben Pflanze nach Umständen. aus den Luftgängen und Lücken der Landpflanzen bei ihrer Verletzung hervortretende Luft sei stets ärmer an Sauerstoff, als die atmosphärische Luft. Das von grünen Pflanzentheilen ausgeschiedene Stickgas braucht nach Unger (5) keineswegs aus der Zersetzung des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes hergeleitet zu werden, da bei den Wasserpflanzen

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LXI, 125. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848. 755. 763 ff.; f. 1849, 460. - (3) Wien. Acad. Ber. 1X, 885. - (4) Wien. Acad. Ber. X, 404; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 641. - (5) Wien. Acad. Ber. X, 414; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 641.

Pflanzenathmen. die Lust des Wassers hinreiche, so viel Stickstoff zu liefernals zur Absonderung des Stickstoffs durch die Pflanzen nothwendig sei.

Aus Untersuchungen W. Knop's (1) über das Ven halten einiger Wasserpflanzen (Sparganium ramosum, H drocharis morsus ranae und besonders Myriophyllum spicatur zu Gasen heben wir folgende Schlussfolgerungen hervo-Das Stickoxydul ist gegen Pflanzen nicht indifferent, so dern in derselben Weise wie sauerstoffreiche Luft athemb Von verwesenden Pflanzentheilen und kohlenstoffhaltigen Salzen wird es so zersetzt, dass sein Sauerstoffgehalt Was ser und Kohlensäure bildet; da es sich aber mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auch so zersetzt, dass der Stick. stoff in die aus solchen Gemischen hervorgehenden Verbindungen mit eintritt, muß das Stickoxydul als ein Körper betrachtet werden, dessen Stickstoff von der Pflanze assimilirt werden kann. Knop hält es für wahrscheinlich, das Stickoxydulgas in der Atmosphäre vorhanden sei. -Er findet in seinen Versuchen im Allgemeinen keinen Grund, für die Wasserpflanzen eine directe Assimilation von Stickstoff anzunehmen. Der Stickstoffgehalt der aus den Luftgängen entwickelten Gase kann von eingeathmeter, im Wasser gelöst gewesener Luft herrühren, und braucht nicht von Zersetzungen organischer Materien innerhalb der Pflatzen abzustammen. Der aus der Kohlensäure, welche von den Pflanzen aus dem Wasser eingeathmet wird, ausgeschiedene Sauerstoff wird theilweise zur Oxydation einzelner Stoffe verwendet, die auf diese Art als Kohlensäure und Wasser aus den Pflanzen ausgeschieden werden -Auf die Zusammensetzung der Gase, die in den Luftgängen sich finden, ist die Quantität Kohlensäure, die von der Pflanze eingeathmet werden kann, ferner die Intensität und

Ueber das Verhalten einiger Wasserpflanzen zu Gasen (Habibtationsschrift), Leipzig 1853; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 65; Pharm. Centr 1853, 465.

e Farbe des einwirkenden Lichtes und die Dauer der Pflanzen. it, während welcher die Gase in den Pflanzen eingeblossen bleiben, von Einfluss. Der Sauerstoffgehalt der ase im Inneren ist der Quantität der Kohlensäure in dem Pflanze umgebenden Wasser nicht ganz proportionirt; thält das Wasser etwas mehr Kohlensäure, als darin ter gewöhnlichem Luftdruck löslich ist, so geht Kohlenare unzersetzt in die Luftgänge über. Zersetzung der hlensäure findet auch im hellsten Sonnenlichte nur in r äußersten grünen Schicht der Pflanze statt. Die direca Sonnenstrahlen und das Licht von weißen Wolken schleunigen die Gasentwicklung, das blaue Licht vom mmel und das von blauen Wolken reflectirte wirken am migsten günstig (1). Bei längerem Verweilen der Pflan-1 unter solchem Licht, in welchem die Kohlensäure nicht rsetzt wird, sinkt der Sauerstoffgehalt des Gases.

Die Resultate einer späteren Versuchsreihe fasst nop (2) in folgender Weise zusammen. Das Stickoxydul der lebenden Pflanze ein respirables Gas; verwesende lanzentheile zersetzen es, der Sauerstoff des Gases oxydirt sonders den Kohlenstoff der organischen Substanz, der ickstoff wird zum größeren Theile frei. Ein Gemisch n Wasserstoff und Stickoxydul wird im Sonnenlichte n verwesendem Holze so verändert, dass neben dem uerstoff auch der Stickstoff des Stickoxyduls in chemische xbindung mit dem Wasserstoff tritt; es geschieht diese erbindung unter beträchtlicher Verminderung des Volums **Gases.** In einem Gemische von Sumpfgas und Stickoxydul rd bei Gegenwart von verwesendem Holze das Sumpfgas rsetzt; dieses geschieht viel langsamer, als die Verbinng des Stickoxyduls mit Wasserstoff; es bildet sich hlensäure und sehr wahrscheinlich, wie bei Wasserstoff, mmoniak. Diese Veränderungen sind nicht durch den

<sup>(1)</sup> Nach Vohl (Arch. Pharm. [2] LXXIV, 11) soll auch im Mondht Zersetzung der Kohlensäure der Luft und Ausscheidung von Sauerff durch die Pflanzen vor sich gehen. - (2) Pharm. Centr. 1858, 646.

Pflanzen-

alleinigen Einflus des Sonnenlichtes bedingt, die verwesende organische Substanz ist dazu nothwendig. Das ölbildende Gas verhält sich durchaus nicht so wie Wasserstoff und Sumpfgas, es ist an und für sich der Pflanze weder nützlich noch schädlich; es wird mit Stickoxydul in derselben Zeit und unter denselben Einflüssen des Lichtes und der Temperatur, unter welchen Wasserstoff und Sumpfgas wesentliche Aenderungen erleiden, nicht verändert. Knop folgert, dass die in lebenden Pflanzen vor sich gehenden Processe im Stande sein müssen, das Stickoxydul zu assimiliren, sei es direct oder so, dass der Stickstoff erst in Verbindung mit Wasserstoff trete und vor der Assimilation die Zwischenstuse als Ammoniak durchlause.

Pflansenernährung. G. Wilson (1) hat sich dafür ausgesprochen, dafs die Pflanzen den Stickstoff nicht nur aus dem Ammoniak, sondern auch aus der Salpetersäure aufnehmen und assimiliren. Er erinnert daran, dafs die Luft (durch die Einwirkung der Blitze) und das Regenwasser Salpetersäure enthalten, dafs den Pflanzen salpeters. Salze zugeführt und von ihnen aufgenommen werden, und dafs verdünnte Lösungen salpeters. Salze im Allgemeinen das Wachsthum der Pflanzen befördern; er ist der Ansicht, dafs in einem Organismus von so stark reducirender Wirkung, wie der der Pflanzen, eine Reduction der Salpetersäure in den salpeters. Salzen mit der größten Wahrscheinlichkeit vor sich gehe, und der so frei gewordene Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde.

Ueber Pflanzenentwickelung und Pflanzenernährung vgl. auch den Bericht über Agriculturchemie.

Wurzelabsorption. C. Schulz-Fleeth (2) hat das scheinbare Wahlvermögen der Pflanzen hinsichtlich der Aufnahme der unorganischen Stoffe dadurch zu erklären gesucht, dass die Flüssigkeit in den Zellen sich in ihrer Zusammensetzung mit dem von außen der Pflanze zugeführten, salzhaltigen

<sup>(1)</sup> Transactions of the Royal Society of Edinburgh XX, Part 4, 591. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 171.

Werden wurzel-· im Gleichgewicht zu erhalten strebe. 3 Salze aus der Flüssigkeit im Inneren ausgeschieden ch Ablagern im festen Zustand, Eingehen in eine dung o. a. —, so dringen von außen dieselben vorzugsweise in die Pflanze ein und häufen sich z in derselben an. Bei Landpflanzen ist nach z-Fleeth der Vorgang im Wesentlichen derselbe, i Wasserpflanzen, denn das Verdunsten von Wasser Oberfläche der ersteren bedinge nicht ein Eindringen zhaltigem Wasser und damit Anhäufung von Salzen Pflanze, sondern zunächst nur wieder Aufnahme inem Wasser.

che Säuren, die Boletsäure und die Schwamm- oder schwammen. re, angenommen. — Bolley (2) fand bei Untergen über die in den Schwämmen enthaltenen Säuren In Clavaria flava (der Saft dieses Schwammes auch Mannit) ist Oxalsäure die vorwaltende Säure. vicus piperatus (dessen Saft gleichfalls Mannit enthält) e Säure enthalten, welche in der Zusammensetzung marsäure entspricht; Bolley erhielt nur eine geringe dieser Säure, zeigt aber, dass auch Braconnot's en über die Boletsäure ganz mit den Eigenschaften ımarsäure übereinstimmen. Aus Agaricus muscarius Bolley eine sehr geringe Menge einer Säure, für sich und im Ammoniak- und Silbersalz mit der stearinsäure große Aehnlichkeit zeigte; er hält es öglich, dass die Fumarsäure und die Lichenstearinwie in dem isländischen Moos, so auch in Pilzen sich nen vorfinden können. - Gmelin's Vermuthung, hwamm- oder Pilzsäure möge mit der Aepfelsäure

caconnot (1) hatte in den Schwämmen zwei eigen- Unter-

Ann. chim. LXXIX, 293; LXXXVII, 242. - (2) Ann. Ch. LXXXVI, 44; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 885.

ch sein, veranlaste Bolley, zu beachten, ob die aus hwammextracten gefällten flockigen Bleiniederschläge Unter- mit der Zeit krystallinisch werden, was indess nie der suchung von Fall war.

Dessaignes (1) erkannte gleichfalls, dass die aus dem Boletus pseudoigniarius dargestellte s. g. Boletsäure (welche er auch in kleiner Menge in Amanita muscaria und Agaricus tormentosus fand) mit der Fumarsäure identisch ist. Die aus den genannten Schwammarten erhaltene role Säure, aus welcher die Fumarsäure durch Concentiam und Krystallisiren abgeschieden war, ergab noch Phosphorsäure, Citronsäure und Aepfelsäure, und Dessaignes hält die s. g. Schwamm- oder Pilzsäure für Nichts Anderes, als Aepfelsäure, die mit Citronsäure und Phosphomäure gemischt ist.

Just. Wolff (2) untersuchte einen Birkenschwamm, dessen Wassergehalt er zu 15,3 pC. angiebt. Als Bestandtheile desselben nennt er Holzfaser, Phlobaphen, ein eigenthümliches Fett, Bitterstoff, amorphen Zucker, Gunmi, Eiweiß, Humussäure, eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronsäure; die drei letzteren Säuren sind seiner Ansicht nach das früher als Schwammsäure und Boletsäure Bezeichnete. Der Schwamm gab lufttrocken 1,2 pC. Asche, die in 100 Theilen enthielt:

KO NaO CaO MgO Al,O. Fe,O. SO. Cl. PO. SiO. Co. 5,00 4,16 48,84 5,54 3,14 1,57 4,41 0,58 15,65 4,71 15,90

Secale cornutum. Winckler (3) hat Untersuchungen über das Mutterkorn mitgetheilt. — Bei 56° getrocknetes, gepulvertes Mutterkorn wurde erst mit Aether, dann mit Wasser ausgezogen. Der Aether zog fettes Oel (etwa 34 pC. vom Gewicht des Mutterkorns) aus. Der wässerige Auszug wurde mit starkem Weingeist versetzt, die ausgeschiedene eiweißartige Substanz durch Filtriren getrennt, aus dem Filtrat der Weingeist abdestillirt und der Rückstand zur Trockne

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 782; Instit. 1853, 402; Ann. ch. phys. [3] XLI, 93; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 120; J. pr. Chem. LXI. 97; Pharm. Centr. 1854, 1. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 1.— (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 339.

bracht. Dieser Rückstand löste sich leicht, unter Abreidung eines hellbraunen Pulvers, in Weingeist und in asser; er gebe bei der Destillation mit Kalk kein nmoniak, sondern Propylamin oder Trimethylamin, und inckler hält ihn im Wesentlichen für eine Verbindung per Base mit Wiggers' Ergotin, welche letztere Sub-陆 eine Säure sei. Mit Schwefelsäure angesäuerter Engeist zog aus dem Mutterkorn einen rothen eisen-Er Farbstoff aus, welchen Winckler als eine dem athämatin sehr ähnliche Substanz betrachtet. ndtheile des Mutterkorns seien vorzugsweise die erwähnte chtige (auch als Secalin bezeichnete) Base in Verbindung t Ergotin, der rothe eisenhaltige Farbstoff mit einer zh näher zu ermittelnden Base, in Wasser lösliches und agulirtes Eiweiss, viel fettes Oel, welches das im normalen enthaltene Amylon zu ersetzen scheine, Pilzzucker, eisens. und phosphors. Salze. Die specifische Wirkung 5 Mutterkorns könne nur der Secalinverbindung oder m Farbstoff oder diesen beiden Bestandtheilen zusammen geschrieben werden.

Nach Tilloy (1) enthält die Meerzwiebel, von Scilla Meerzwiebel. ritima, 1) eine harzartige, sehr scharfe und giftige Submz, die in Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist; einen sehr bitteren gelben, in Wasser und in Alkohol lichen Bestandtheil; 3) ein geschmackloses, in Aether liches, in Alkohol unlösliches Fett; 4) citrons. Kalk; Schleim und Zucker.

Ueber die Wurzelrinde des rothen Johannisbeerstrauchs t J. B. Enz (2) Mittheilungen gemacht, Walz (3) über re unächte Caël-Cedra-Rinde. — O. Henry (4) d. j. stersuchte mehrere neue Arten von Chinarinden aus der rovinz Ocagna in Neu-Granada auf ihren Alkaloïdgehalt; Rinden.

<sup>(1)</sup> J. pharm [3] XXIII, 406; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 93. —
Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 6; Pharm. Centr. 1854, 382. —
Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 1. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 400; im

1852. Pharm. Centr. 1854, 92.

er fand in blafsrother China 0,018 pC. Chinin und 0,002 pC. Cinchonin, in weißer China 0,006 pC. Chinin und 0,012 pC. Cinchonin, in rothbrauner China gar kein Alkaloid, in rosenrother China 1,55 pC. Chinin und 0,40 pC. Cinchonin.

Lactucarium.

Walz (1) hat Mittheilungen über die Bestandtheile des Lactucariums und der Lactuca virosa L. begonnen, deren Besprechung wir verschieben, bis die Untersuchung vollständig vorliegt. — In natürlichem Aloësaft fand Ulex(2) 22 pC. Wasser, 20 pC. Harz, 54 pC. wässeriges Extract, 4 pC. Schleimeiweiss.

Rother Farb-

Bldtter

Wittstein (3) hat seine schon früher begonnenen (4) Versuche über die rothe Farbe der Blätter im Herbste und über die Natur dieses Farbstoffes zusammengestellt. In den gerötheten Blättern von Vitis hederacea Ehrh. (Hedera quinquefolia Du Roi) ist nach ihm ein rother, adstringirend-bitterer Farbstoff enthalten. Das weingeistige Extract wurde mit Wasser vermischt destillirt; die rückständige Flüssigkeit wurde von der ausgeschiedenen Harzmasse getrennt und eingedampft, der dunkel-kermesbraune Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, die entstehende dunkelrothe Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; der grüne Niederschlag enthält nach Wittstein die Bleioxydverbindung jenes Farbstoffs, welchen er im wasserfreien Zustand als C20 H12O16 betrachtet und als Cissotannsaure bezeichnet. Dieser Körper sei ein unmittelbares Zersetzungsproduct des Blattgrüns unter dem Einflusse des Sonnenlichtes; ein kleiner Theil des Stickstoffs des Blattgrüns bleibe mit der Cissotannsäure in der Form von Ammoniak verbunden, der größte Theil des Stickstoffs des zersetzten Blattgrüns sättige aber in der Form von Ammoniak die freie Weinsäure der Blätter, daher die letzteren während der Periode des Uebergangs ihrer Farbe von Grün in Roth

Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 22. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII.
 Pharm. Centr. 1853, 176. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 161.
 — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 787.

ht mehr sauer schmecken. Das bei der Darstellung · wässerigen dunkelrothen Lösung der Cissotannsäure zelöst Bleibende bezeichnet Wittstein als unlösliche er modificirte Cisotannsäure und betrachtet es (im wasserien Zustand, an Bleioxyd gebunden) als C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>O<sub>25</sub>.

- Wackenroder (1) hat Versuche mit den Coca-Blät- Cocabilitier. n. von Erythroxylon Coca Lam., angestellt, welche in Peru d Brasilien ihrer tonischen, calmirenden und nährenden zenschaften wegen Anwendung finden. Er fand in dem ingeistigen Auszug eisengrünenden Gerbstoff, in dem sserigen Decoct der mit Weingeist ausgezogenen Blätter 1 gewöhnlichen s. g. Extractivstoff der Pflanzen. reibt die Wirksamkeit der Blätter ihrem Gehalt an rbstoff, verbunden mit dem schwachen Aroma derselben. wobei er es indess für möglich hält, dass auch in den cablättern ein dem Thein ähnlicher stickstoffreicher anzenstoff enthalten sei, welcher die Wirkungen derselben t bedinge. — Johnston (2) hält für den wirksamen standtheil der Cocablätter eine durch Aether ausziehbare enthümliche harzartige Substanz, welche flüchtig und rk riechend sei, über die indess Nichts Näheres angeben ist.

Mohn.

Ueber die Kapseln des weißen Mohns hat Meurin (3), er das wässerige Extract der Mohnblätter und das Opium egel (4) Mittheilungen gemacht.

> Paradicskörner.

Sandrock (5) untersuchte die Samen von Amomum ranum Paradisi Afz., die s. g. Paradieskörner, und fand rin ätherischés Oel, fettes Oel (beide in geringer Menge), indifferentes Harz und ein Harz mit sauren Eigennaften, eigenthümlichen Gerbstoff, Eiweiss, Gummi und lanzenschleim, Pectin, Extractivstoff, Stärke, Holzfaser,

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 23; J. pr. Chem. LX, 317; Pharm. ntr. 1853, 609. — (2) Chem. Gaz. 1853, 438. — (3) J. pharm. XXIII, 176. 262. 332; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 735. — Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 76. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 18; Ausz. Pharm. Centr. 1853, 152.

Chlorkalium, schwefels. Kali, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia und Kieselerde.

Kürbis.

Wandesleben (1) untersuchte eine als »langer geber Kürbis" bezeichnete Kürbisvarietät, welche weniger abstofsend schmeckt, als die anderen Kürbisarten. Die Frucht enthielt 90,6 pC. Wasser, und bei 100° getrocknet A die Frucht im Ganzen, B dieselbe ohne Samen, C die Samen allein:

	A	В	C
Stickstoff	2,30	2,14	8,64 pC.
Kohlenstoff	43,58	41,58	49,64
Wasserstoff	6,64	6.34	7.99

Die bei 100° getrockneten Samen gaben 34,5, die bei 100° getrocknete ganze Frucht 5,1 pC. fettes Oel. — Die bei 100° getrocknete Frucht gab 4,89 pC. Asche von der Zusammensetzung:

KO NaO CaO MgO Fe,O, PO, SO, SiO, CO, NaCl 17,54 18,68 6,97 8,03 2,34 29,57 2,13 6,61 9,98 0,64

Rofskastanie.

Tipp (2) fand in den Kernen der Rofskastanie Stärkmehl (über 14 pC.), Pflanzenschleim, Gummi, fettes nicht trocknendes Oel, Saponin, gährungsfähigen Zucker, eisengrünende Gerbsäure, Phosphorsäure, Kalksalze.

Aristolochia clematitis. Aus der Aristolochia clematitis erhielt Walz (3), indem er die ganze Pflanze der Dampfdestillation unterwarf, ein sauer reagirendes Wasser und ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches letztere goldgelb, vom spec. Gew. 0,903 bei 15° war, durchdringend nach der ganzen Pflanze roch, und für das Walz nach wenig übereinstimmenden Anslysen als ungefähre Formel C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> aufstellt. Von der in dem Wasser enthaltenen flüchtigen Säure glaubt er, dass sie unter Einwirkung gewisser Metalloxyde und der Wärme leicht zu 1 At. Ameisensäure und ½ At. Essigsäure zerfalle. In dem wässerigen Decoct des Destillationsrückstandes unterschied er noch einen Bitterstoff, Clematin

Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 88. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm.
 111, 19. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 65; XXVI, 65; im Ausz. Pharm.
 Centr. 1853, 492. .

genannt und als C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> betrachtet, ferner Harze, Gummi, Pflanzenleim und Farbstoff. — Für 100 Th. der Asche giebt er an:

Kohle, KO NaO NaCl CaO MgO PO, SO, Fe,O, SiO, Sand u. CO, 10,32 4,17 8,62 9,13 3,00 14,18 1,38 3,15 4,54 43,51

Walz (1) hat ferner Beiträge zur chemischen Kenntniss der Scrophularineen mitgetheilt.

Unteruchung von Scrophula-

Die frische blühende Pflanze von Scrophularia nodosa L. gab bei der Dampsdestillation erst ein neutrales, dann ein muer reagirendes Destillat, in welchem letzteren Propionsäure nebst wenig Essigsäure enthalten war (längere Zeit aufbewahrte getrocknete Pflanzen gaben ein stärker sauer reagirendes Destillat, worin mehr Essigsäure, und ein stearoptenartiger Körper ging mit über, welchen Walz als Scrophularosmin bezeichnet). Nach der Destillation wurde das Kraut mit heißem Wasser ausgezogen, und das stark sauer reagirende bittere braune Infusum mit einfachessigs. Bleioxyd ausgefällt (im grüngelben Niederschlag waren an Bleioxyd gehunden außer unorganischen Säuren Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, eine eisengrünende Gerbsäure, ein brauner Farbstoff, humusartige Säure, Chlorophyllharz und ein in Aether unlösliches gelbrothes Harz); das Filtrat gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag (worin außer den angeführten Säuren Gummi, Stärkmehl und Pektin), und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Ausfällen des Bleioxyds mittelst kohlens. Natrons mit Gerbsäure einen starken flockigen weißen Niederschlag, der sich in Weingeist theilweise löste; die weingeistige Lösung gab nach andauerndem Digeriren mit geschlämmtem Bleioxyd, welches die Gerbsäure entzog, eine gelbbraune Tinctur, die bei freiwilligem Verdunsten krystallinische Schuppen eines in Wasser löslichen bitteren, als Scrophularin bezeichneten Körpers ausschied. Die frisch getrocknete Pflanze nebst Wurzel gab 7,5 pC. Asche von

<sup>(1)</sup> Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 296; XXVII, 12. 65. 129.

der Zusammensetzung A. - Bei ähnlicher Behandlung der Scrophularia aquatica L. fand Walz u. a., dass die flüchtige Säure hier eine eigenthümliche sei, und in dem Gerbstoffniederschlag unterscheidet er von einem als Scrophularia (doch mit dem so bezeichneten Bitterstoff der vorhergehenden Pflanze nicht identischen) benannten, in Wasser löslichen Körper eine in Aether lösliche harzartige Substanz als Scrophulacrin. Die getrocknete Pflanze gab 7,8 pC. Asche von der Zusammensetzung B. - Die flüchtige Säure in Linaria vulgaris Dec. und Bauh. benennt Wals als Antirrhinsäure, die auf dem wässerigen Destillat schwinmende fettartige Substanz als Linarosmin; einen im Gerbstoffniederschlag enthaltenen, in Aether löslichen Bestandtheil nennt er Linaracrin, einen in Wasser löslichen Linarin, einen nur in Alkohol löslichen Linaresin. Für die Zusammensetzung der Asche der Linaria vulgaris giebt Wals die unter C angeführten Zahlen. - Das Destillat von Digitalis grandiflora enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine fette Säure von höherem Atomgewicht, das Destillat von Antirrhinum majus L. Essigsäure, Propionsäure und eine fette Säure von höherem Atomgewicht, das Destillat von Antirrhinum Cymbalaria L. Essigsäure und eine eigenthümliche fette Säure. Auch die letzteren Pflanzen wurden in der oben angedeuteten Art untersucht und einzelne Bestandtheile durch besondere Namen unterschieden; wir verschieben die Besprechung derselben bis zur Mittheilung genauerer Angaben über ihre chemischen Eigenschaften -Für die Zusammensetzung der Asche von Antirhimm Cymbalaria giebt Walz die unter D angeführten Zahlen.

B	2,30 17.40	11,05	25,49 15,18 17,46	5,85 3,97	1,03 1,29 6,05	24,34	Cl - 5,02 2,63*)	5,09 4,11 5.58	15,02 25,34 13 98	8,00 16,42	7,00 4.07	7,00
	A) A-1											

Die von Winckler in Flumaria officinalis, von Schödler in Cetraria islandica, von Probst in Glaucium luteum sufge-

Corydalis

ne Fumarsäure ist nach Wicke (1) auch in dem ron Corydalis bulbosa enthalten. Wicke suchte diese in der letzteren Pflanze, weil die Gattungen Fumaria lorydalis zu derselben Familie, den Fumariaceen, ge; er erinnert, dass auch Glanzium luteum mit diesen Pflanzengattungen demselben Verwandtschaftskreise ört.

Corydalii bulbosa.

Spiraea

Sach L. A. Buchner (2) enthalten die Blüthenen der Spiraea ulmaria Salicin, welches als die Quelle a den Blüthen auftretenden salicyligen Säure zu been ist. Die der Weidenrinde ähnlich schmeckenden enknospen geben bei der Destillation mit Wasser geich nur sehr wenig salicylige Säure, eine reichlichere e aber bei Destillation mit zweifach-chroms. Kali und felsäure. Der mit heißem Wasser aus diesen Blüthenen bereitete, gelbliche, angenehm riechende Auszug mit essigs. Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag, er eine organische Säure (anscheinend Citronsäure), läuenden Gerbstoff, gelben Farbstoff, einen harzn Körper und eine gummiartige Materie enthielt; das 3lei mittelst Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wurde Abdampfen bräunlich und hinterliefs einen stark süfs zugleich bitter schmeckenden syrupartigen Rückstand, ich in Alkohol bis auf einen braunen geschmacklosen ctivstoff löste; die alkoholische Lösung hinterliess beim ınsten eine zähe, bittere, mit Schwefelsäure rothe ng gebende, bei der Destillation mit zweifach-chroms. und verdünnter Schwefelsäure außer Ameisensäure Tröpfchen von salicyliger Säure liefernde Masse, ein nge von Zucker und Salicin, welches letztere sich im reinen Zustand daraus erhalten ließ. - Nach dem

) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 225. — (2) Aus den Anzeigen der Lead. d. Wissensch. in J. pr. Chem. LIX, 51; N. Repert. Pharm. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 284; Pharm. Centr. 1853, 234; 1858, 339; J. pharm. [3] XXIII, 321; XXIV, 73; Pharm. J. XIII, 87. Vgl. Jahresber. f. 1852, 689 f.

Verblühen ist sowohl die salicylige Säure als der liefernde bittere Stoff größtentheils verschwunden. Audie Blätter der Spiraea ulmaria enthalten neben viel Gerstoff eine geringe Menge der Substanz, die mit chrone Kali und Schwefelsäure salicylige Säure giebt.

Pinus sylvestris. Kawalier (1) untersuchte die verschiedenen Theder Pinus sylvestris; das Material der Untersuchung entnaer 60 bis 80 Jahre alten Bäumen.

Die Nadeln wurden zerschnitten mit 40 grädigem Weist ausgekocht, das Decoct im Wasserbade der Destilation unterworfen, der Rückstand mit Wasser vermisch und die dunkelgrüne gelbliche Harzmasse (A) von der wässerigen etwas trüben Flüssigkeit (B) getrennt.

Die in Alkohol und in Aether lösliche Harzmasse A wurde in 40 grädigem Weingeist gelöst, die Lösung mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd gefällt und der Niederschlag (C) von der Flüssigkeit (D) getrennt. - Der mit Weingeist ausgewaschene und dann mit Weingeist angerührte Niederschlag C wurde mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erhitzt und siedendheis abfiltrirt, die aus dem Filtrat beim Erkalten sich abscheidenden gelblich-weißen Flocken durch Behandlung der Lösung in heißem Weingeist mit Thierkohle und wiederholtes Lösen des beim Erkalten sich Ausscheidenden in heissem Weingeist gereinigt. Die so erhaltene, als Ceropinsäure bezeichnete Substanz ist weiß und leicht zerreiblich, besteht aus mikroscopischen Krystallen, ist bei 100° vollkommen flüssig und erstarrt zu einer wachsartigen Masse; Kawalier drückt ihre Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume) aus durch Cas Has Os, die eines durch Fällen der heißen weingeistigen Lösung der Ceropinsäure mittelst essigs. Baryts erhaltenen, im leeren Raume getrockneten Barytsalzes durch BaO, 2 C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>-

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 344; J. pr. Chem. LX, 321; im Aust-Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 360; Pharm. Centr. 1853, 705. 724.

Pinus

Die Flüssigkeit D wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit; aus dem gelben Filtrat (das Chlorophyll blieb beim Schwefelblei) schied, sich bei dem Abdestilliren des Weingeists ein halbflüssiges Harz aus, welches sich beim Schütteln mit Kalilauge und viel Wasser zu einer klaren braunen Flüssigkeit löste, die mit wässerigem Chlorcalcium vermischt einen körnigen hellgelben Niederschlag (E) und eine überstehende Flüssigkeit (F) gab. Aus der Flüssigkeit F fällte schwach überschüssig zugesetzte Salzsäure hellgelbe Flocken, die durch Lösen in verdünntem wässerigem Kali, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und Fällen des Filtrats mit Salzsäure rein weiß erhalten wurden; Kawalier betrachtet diese als chinovige Süure bezeichnete Substanz (im leeren Raum getrocknet) als C24H10Os (einem durch Fällung der Lösung in Kalkwasser mit salpeters. Silberoxyd erhaltenen, weißen, beim Erhitzen verpuffenden Silbersalz giebt er, nach dem Trocknen im leeren Raume, die Formel 5 AgO, C24H10O5) und erinnert daran, dass sie 1 O weniger und 1 H mehr enthalte als 2 Aeq. Chinovasäure C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die Fichtennadeln enthalten indefs nur sehr wenig chinovige Säure. Der Niederschlag E löste sich großentheils in Aether; aus der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand mit 40 grädigem Weingeist geschüttelt (wobei viel Kalk mit wenig Harz zurückblieb), aus der Lösung der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wo sich Kalk löste und ein bräunlich-gelbes weiches Harz zurückblieb. Letzteres Harz ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub> (Kawalier halt es jedoch für wahrscheinlich, dass es ein Gemenge sei); beim Destilliren mit Kalkhydrat gab es ein flücktiges Oel, dessen erste Portion mit Wasser rectificirt und tiber Chlorcalcium getrocknet 84,9 pC. Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff, dessen zweite Portion eben so behandelt 85,9 pC. Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff enthielt, und welches wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt ein flüchPinus sylvestris

tiges Oel von der Zusammensetzung C10H8 lieferte; bei Auftröpfeln auf, in einer Retorte auf 220° erhitzten Natro Kalk gab jenes Harz ein dickflüssiges, fast farbloses Destill welches nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium 81,25 Kohlenstoff und 11,75 Wasserstoff enthielt, während Rückstand in der Retorte beim Behandeln mit Wasser 🕿 🖚 Lösung gab, aus welcher Salzsäure ein in Alkohol 🗪 verdünnten alkalischen Flüssigkeiten leichtlösliches Harz 72,6 pC. Kohlenstoff und 9,8 Wasserstoff (nach dem Rei nigen und Trocknen im leeren Raume) fillte, und einen in Wasser unlöslichen Rückstand liefs, welcher nach Behand. lung mit verdünnter Salzsäure ein in Aether leicht lösliches. in Alkohol schwer lösliches, in alkalihaltigem Wasser fast unlösliches, nach dem Reinigen hellgelbes Harz mit 79,1 pC. Kohlenstoff und 10,9 Wasserstoff (nach dem Trocknen im leeren Raume) gab.

Die trübe wässerige Flüssigkeit B (S. 570) ließ sich erst nach Zusatz einiger Tropfen einfach-essigs. Bleioxyds klar filtriren; das Filtrat gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag (G); das Filtrat von diesem wurde in der Siedehitze mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt und nach dem Erkalten der Niederschlag (H) von der Flüssigkeit (I) getrennt. — Die Flüssigkeit I wurde mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Filtrat in einem Kohlensäurestrom eingedampft. Bei Behandlung des Rückstands von Extractconsistenz mit einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether löste sich ein als Pinipikrin bezeichneter Körper auf; das ungelöst Bleibende löste sich bei Behandlung mit starkem Weingeist größtentheils und diese Lösung gab Krystalle von Zucker (bei 1000 getrocknet C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>11</sub>), welcher in den Fichtennadeln reichlich enthalten ist, während nur wenig ungelöst blieb, was Kawalier als Erdsalze unreiner Citronsciure oder einer ähnlich zusammengesetzten Säure betrachtet. Das Pinipikrin wurde durch wiederholtes Behandeln mit ätherhaltigem wasserfreiem Alkohol und Beseitigen des darin Unlöslichen ge-

Pinus avlvestris

reinigt; aus dieser Lösung durch Verdunsten abgeschieden st es ein licht-gelbbrauner, amorpher, intensiv-bitterer, in Alkohol, in einer Mischung von Alkohol und Aether und n Wasser löslicher, in reinem Aether unlöslicher, zu einem elben Pulver zerreibbarer Körper, welcher nach Kawalier m leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung C44H36O39 12t, bei 55° weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° vollkommen lüssig und durchsichtig wird (die erkaltete Masse ist spröde ınd leicht zu einem sehr hygroscopischen Pulver zerreibar). Das Pinipikrin giebt in wässeriger Lösung mit etwas schwefelsäure erwärmt ein mit dem Wasser übergehendes Del, welches frisch bereitet schwach gelblich ist, aber den sauerstoff der Luft unter Bräunung rasch absorbirt (Kavalier betrachtet das unveränderte Oel als Ericinol (1) La H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>; gebräuntes Oel ergab die Zusammensetzung  $C_{60}H_{48}O_{10} = 3 C_{20}H_{16}O_2 + 4 O$ , und im Destillations-

(1) Jahresber. f. 1852, 685. 687. 688. — Rochleder und R. Schwarz aben in einer Nachschrift zu Kawalier's Untersuchung (Wien. Acad. ter. XI, 371; Pharm. Centr. 1853, 861) noch Folgendes über das bricolin mitgetheilt, aus welchem das Ericinol unter denselben Verhältissen wie aus dem Pinipikrin entsteht. Sie stellten das Ericolin aus edum palustre dar. Das wässerige Decoct der Blätter und Zweige dieser Hanze wurde filtrirt und mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der elbe Niederschlag und dann das beim Abdestilliren des Wassers sich nsscheidende Bleisalz beseitigt, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff on Blei befreit, zur Extractdicke eingedampft, und dieser Rückstand uit einer Mischung von wasserfreiem Weingeist und Aether behandelt, o sich das Ericolin löste und ein zuckerhaltiger Rückstand blieb. Der us der alkoholisch-ätherischen Lösung erhaltene honigdicke Rückstand urde wiederholt mit der Mischung von Alkohol und Aether behandelt, is er darin vollständig löslich war. Das so dargestellte, bei 100° geocknete Ericolin war intensiv bitter, braungelb, klebend, und seine usammensetzung drücken Rochleder und Schwarz durch C. H., O. 38. wonach es unter Aufnahme von 1 Acq. Wasser zu 1 Acq. Ericinol 20 H16O, und 4 Aeq. Zucker C1. H10O10 zerfallen könne. Durch Beandlung des Ericolins mit verdünnter Schwefelsäure erhielten sie auch eben Ericinol und einem daraus sich bildenden Harz eine Flüssigkeit, elche einen gegen alkalische Kupferoxydlösung sich wie Zucker veraltenden Körper enthielt.

Pinus avivestria rückstand ist ein schwarzbraunes, gepulvert rothbraunsprödes Harz (nach Kawalier bei 100° getrocknet CseH18 oder  $C_{60}II_{36}O_{14} = 3 C_{20}H_{16}O_{2} - 12 H + 8 O$  and der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit ein Zucker enthaltwelcher letztere sich nicht krystallinisch darstellen liefs bei 100° getrocknet die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub> erg Kawalier betrachtet die Zersetzung des Pinipikrins du verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme ausgedrückt durch die Gleichung C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>O<sub>22</sub> + 4 HO =  $2 C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{16}O_{2}$ . — Der Niederschlag G (S. 572) löste sich größtentheils in mit dem 8 fachen Volum Wasser verdünnter Essigsäure, und die Lösung gab mit dreibasischessigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welchen Kawalier (nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ ) als  $3 \text{ PbO} + (2 \text{ C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_7 + \text{HO})$ betrachtet; die daraus mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene organische Säure ergab nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung C14H6O7 + 2 HO. Kawalier bezeichnet dieselbe als Oxypinotamnsäure. Diese Säure ist zerrieben ein bräunlich-graues Pulver, geruchlos, von stark zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und in Weingeist leicht löslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, durch einfach-essigs Bleioxyd citrongelb, durch dreibasisch-essigs. Bleioxyd issbellfarben gefällt, giebt mit schwefels. Kupferoxyd auf Zusatz von etwas Ammoniak einen dunkel-grünbraunen, in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslichen Niederschlag mit salpeters. Silberoxyd keine Fällung, aber nach Zusatz von etwas Ammoniak braunrothe Färbung und beim Erwärmen Ausscheidung von metallischem Silber, mit Barytwasser gelbe Färbung und beim Erhitzen einen flockigen rothbraunen Niederschlag, fällt weder weins. Antimonoxyd-Kali noch Leimlösung, wird mit Ammoniak versetzt intensiv gelb und bräunt sich dann rasch unter Absorption des Sauerstoffs der Luft, wird mit Salzsäure gekocht ins Carminrothe ziehend und trübe, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt gleichfalls roth und auf Zusatz von Wasser schei-

è

den sich dann Flocken aus. — Der chromgelbe Niederschlag H (S. 572) enthält eine von Kawalier als *Pinitann*soure bezeichnete Säure, welche durch Zersetzen des mit Wasser angerührten Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats in einem Kohlensäurestrome dargestellt wurde. Die Pinitannsäure wird von Kawalier im freien Zustand (wie getrocknet?) als  $C_{14}H_8O_8 =$ C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2 HO betrachtet; sie ist getrocknet und zerrieben ein röthlich-gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, wird bei 100° weich und klebrig, bläht sich bei 130° auf, giebt zwischen 160 und 200° einschwach saures wässeriges Destillat, wird bei 240° fest und giebt stärker erhitzt ein dickes braunes theerartig riechendes Destillat, das bei der Rectification mit Wasser ein brenzlich riechendes flüchtiges Oel und einen pechartigen Rückstand giebt. Die gelbe wässerige Lösung der Pinitannsäure schmeckt schwach bitterlich, zusammenziehend; sie färbt, mit etwas Zinnchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Wollenzeuge schön und dauerhaft gelb; sie fällt die Lösungen von Leim oder weins. Antimonoxyd-Kali nicht; sie wird durch Barytwasser weder in der Kälte noch beim Sieden gefällt; sie wird durch Ammoniak nicht verändert, aber die ammoniakhaltige Flüssigkeit wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption rothbraun; sie wird durch Eisenchlorid dunkel-rothbraun gefärbt; sie giebt mit einfach - essigs. Bleioxyd einen schon in wenig freier Essigsäure leicht löslichen gelben, mit basisch-essigs. Bleioxyd einen citron- bis chromgelben Niederschlag, mit schwefels. Kupferoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak einen graugrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd erst nach Zusatz von etwas Ammoniak eine graue, sich leicht unter Ausscheidung von Silber zersetzende Fällung; sie giebt concentrirt mit Zinnchlorid keinen, sehr verdünnt damit einen blassgelben chlorhaltigen Niederschlag; sie trübt sich,

nach Zusatz von etwas Salzsäure erhitzt, sogleich.

Pinus plvestris. Pinus sylvestris Lösung in wenig Wasser lässt sich mit concentrirter Schwfelsäure, wenn Temperaturerhöhung vermieden wird, oh Zersetzung mischen, und Wasser scheidet dann unverände Pinitannsäure in gelben Flocken ab; trat Erwärmung so ist die Mischung rothbraun und Wasser fällt daraus gelrothe bis braunrothe Flocken, welche nach Kawal ier aus der Pinitannsäure durch Wasserentziehung enstanden sind (einem solchen dunkel-rothbraunen, bei 100° getrockneten Product legt er die Zusammensetzung C42H20O20 = C14H8O8 + 2 C14H6O6 bei).

Die mit Weingeist erschöpften Fichtennadeln gaben beim Kochen mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt war, ein schmutzig-grünlichbraunes Decoct; Salzsäure fällte daraus rothbraune gallertartige Flocken, die durch Auskochen mit Weingeist und Fällen der mit Weingeist versetzten Lösung in kalihaltigem Wasser mittelst Salzsäure gereinigt wurden. Diese gallertartige, ein röthlich-braunes Pulver gebende, in fast allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme alkalischer, unlösliche Substanz betrachtet Kawalier (nach dem Trocknen bei 100°) als C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>.

Die von der Borke gereinigte Rinde des oberen Theils der Stämme wurde mit warmem Aether ausgezogen; der grüne Auszug erstarrte nach dem Abdestilliren des größeren Theils des Aethers zu einer salbenartigen Masse, welche nach dem Lösen in heißem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle beim Erkalten des Filtrats Flocken einer wachsartigen Substanz gab; Kawalier fand für letztere (im leeren Raume getrocknet) C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>, hält sie jedoch für unreine Ceropinsäure (S. 570).

Die Rinde wurde mit 40 grädigem Weingeist ausgekocht, das Decoct nach dem Eindampfen und Erkalten von einem mit der vorstehend beschriebenen wachsartigen Substans identischen Körper abfiltrirt, und das Filtrat nach dem Verdunsten des größten Theils des Weingeists mit Wasser vermischt. Die trübe Mischung gab mit einfach - essigs. Bleioxyd einen Niederschlag (K), welcher von der über-

Pinus vlvestris.

stehenden Flüssigkeit (L) getrennt wurde. Der Niederschlag warde mit wehr verdünnter Essigsäure behandelt, in welther er sich größtentheils, unter Hinterlassung eines rothbraunen klebrigen Rückstands (M), löste. Die filtrirte Lösung gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, aus welchem durch Anrühren mit Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats in einem Kohlensäurestrom eine von Kawalier als Pinicortannsäure bezeichnete und (im leeren Raume getrocknet) als  $C_{32}H_{10}O_{23} = 2 C_{16}H_{0}O_{11} + HO$  betrachtete Substanz erhalten wurde. Die Pinicortannsäure ist rothbraun und löst sich nach dem Trocknen nur schwer in Wasser; ihre wässerige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen der fein zerriebenen Pinicortannsäure mit salzsäurehaltigem Wasser wird sie zu einem lebhaft rothen Pulver, nach Kawalier unter Verlust der Elemente des Wassers (dem im leeren Raume getrockneten Product legt er die Zusammensetzung  $C_{48}H_{25}O_{31} = C_{16}H_{9}O_{11} + 2 C_{16}H_{8}O_{10}$  bei). — Der rothbraune klebrige Rückstand M wurde mit starkem Weingeist und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das Filtrat verdunstet. Die hier zurückbleibende schwarzbraune klebrige Masse bezeichnet Kawalier als Pinicorretin, und hält sie nach der Analyse einer durch Fällen der Lösung in ammoniakhaltigem Wasser mittelst Chlorbaryum dargestellten rothbraunen Barytverbindung, die er (nach dem Trocknen im leeren Raume) als 4 BaO, 3 C24H10O5 betrachtet, für isomer mit der chinovigen Säure (S. 571). — Aus der Flüssigkeit L fällte basisch-essigs. Bleioxyd einen schmutzig-gelben Niederschlag, welcher von der überstehenden Flüssigkeit (N) getrennt wurde; Kawalier betrachtet diesen Niederschlag (nach dem Trocknen im leeren Raume) als 3 PbO + 3 C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>, 2 HO, und die durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedene, aus dem Filtrat durch Verdunsten in einem Kohlensäurestrom erhaltene Säure (eben so getrocknet) als 2 C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub> + 3 HO. Letztere Säure nennt er Cortepinitannsäure; sie giebt ein lebhaft Pinus sylvestris rothes Pulver, und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid intensiv-grüne Färbung. — Die beinahe farblose Flüssigkeit N hinterliefs, mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet, einen honigdicken Rückstand, welcher an eine Mischung von wasserfreiem Weingeist und Aether etwas Pinipikrin (S. 572) abgab; das ungelöst Bleibende war (wegen etwas Verunreinigung schwierig krystallisirender) Zucker, bei 100° getrocknet C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>.

Die mit Weingeist erschöpfte Rinde gab mit ätzkalihaltigem Wasser ein rothbraunes Decoct, aus welchem
Salzsäure Flocken einer rothen Gallerte fällte. Letztere,
mit Weingeist ausgekocht und bei 100° getrocknet, ist nach
Kawalier C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>, ihre Barytverbindung (durch Lösen
der Gallerte in ammoniakhaltigem Wasser, Fällen mit Chlorbaryum und Trocknen des flockigen Niederschlags bei 100°
dargestellt) BaO, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>14</sub>.

Die mechanisch möglichst gereinigte und grob zerstossene Borke des Stammes wurde mit 40 grädigem Weingeist ausgekocht; aus dem siedend filtrirten Decoct schied sich theils schon beim Erkalten, theils nach dem Abdestilliren des größeren Theils des Weingeists eine wachsartige Substanz aus, die durch Mischen ihrer siedenden weingestigen Lösung mit siedender weingeistiger Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd, siedend heiss Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff in das erkaltete Filtrat, Erkalten- und Verdunstenlassen der heiß filtrirten Flüssigkeit gereinigt wurde, und dann weiss und schmelzbar ist und zu einer dem Wachs ähnlichen Masse erstarrt; sie wird von Kawalier nach dem Trocknen im leeren Raume als isomer mit der Palmitinsäure C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> betrachtet. — Die von der wachsartigen Substanz getrennte Flüssigkeit gab mit Wasser und dann mit einfach-essigs. Bleioxyd vermischt einen in verdünnter Essigsäure größtentheils löslichen, röthlich-braunen Niederschlag, in welchem nach Kawalier wesentlich Cortepinitannsäure (S. 577) enthalten ist. Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit gab mit basisch-essigs

Pinus

Bleioxyd einen schmutzig-gelben, beim Kochen roth werdenden Niederschlag, welcher (im leeren Raume getrocknet) neben 55 pC. Bleioxyd eine Substanz C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>9</sub> enthielt; letztere Substanz, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und nimmt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung an der Luft Sauerstoff auf, ohne ihr Ansehen wesentlich zu ändern. – Das weingeistige Decoct der Borke enthält auch noch etwas *Pinipikrin* (S. 572), aber keinen Zucker.

Die mit Weingeist erschöpfte Borke gab mit ätzkalihaltigem Wasser ein dunkelrothes Decoct, aus welchem
Salzsäure eine rothbraune gallertartige Substanz fällte.
Letztere wurde durch Ausziehen mit Aether und Auskochen mit Weingeist (welche Lösungsmittel einen mit
Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung gebenden, von Kawalier als durch Sauerstoffaufnahme veränderte Gerbsäure
betrachteten Körper auszogen), Lösen in verdünntem Kali
und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt, und ergab dann
die Eigenschaften und (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub> der gallertartigen Substanz aus den
Fichtennadeln (S. 576). — Die von Stähelin und Hofstetter (1) in verschiedenen Rinden als Bestandtheil angenommene und als Phlobaphen bezeichnete Substanz ist
nach Kawalier kein eigenthümlicher Körper (vgl. S. 580).

Das von Borke und Rinde befreite Holz gab mit Weingeist ein Decoct, in welchem Harz und etwas ätherisches Oel enthalten waren; nach dem Erschöpfen mit Weingeist gab es an kalihaltiges Wasser noch etwas Harz und gallertartige Substanz ab. Weder in dem weingeistigen noch in dem alkalischen Auszug waren Pinipikrin oder Zucker oder Gerbsäuren enthalten.

Wittstein (2) hat gleichfalls einige Angaben über die Rinde und das Holz von Pinus sylvestris mitgetheilt. -

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LI, 63; Berzelius' Jahresber. XXV, 688. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 10; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 12.

Pinus sylvestris.

Den in Wasser unlöslichen Theil der in dem weingeistig Auszug der Rinde enthaltenen Substanzen betrachtet er Philobaphen (vgl. S. 579); er giebt als weitere Bestandth an einen mit dem des Holzes wahrscheinlich übereinst menden Bitterstoff, Gerbsäure, Ameisensäure, oxals. Kalk Stärkmehl fand er darin nicht. - Das Holz der ausgewach. senen Fichten enthält nach ihm einen eigenthümlichen, den Harzen sich nähernden Bitterstoff, welchen Wittstein zu den Säuren rechnet, als Pityxylonsäure bezeichnet und in Verbindung mit Bleioxyd (bei 110° getrocknet) als C25H2008 betrachtet; ferner Ameisensäure, zuweilen Spuren von Benzoësäure, keine oder nur schwache Spuren von Gerbsäure, kein Stärkmehl. - Wittstein untersuchte ferner die Asche der Rinde auf Sandboden (dem Hauptsmoor bei Bamberg) gewachsener Fichten von verschiedenem Alter (a 220, b 172, c 135 Jahre alt) und die Asche des Holzes derselben Stämme (A, B, C). Der Aschengehalt bezieht sich auf bei 100° getrocknete Substanz:

	Aschen-			1	1	ı				ı	1 1	1	1
	procente	KO	NaO	.CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe,O,	MnO	Cl	80,	PO,	8iO,	CO,
a	1,18	1,78	0,82	22,81	1,58	10,12	6,48	l —	0,15	1,43	5,34	32,56	16,93
Ь	1,98	2,12	1,21	36,40	1,01	4,49	2,12	0,51	0,11	0,42	6,78	24,11	20,71
C	2,92	0,74	0,27	41,72	0,63	3,08	0,34	-	0,05	_	7,17	15,08	30,91
A	0,45	7,04	4,43	24,63	5,28	0,92	4,92	_	0,36	2,03	3,84	30,30	16,26
B	0,58	12,28	3,45	38,21	3,71	0,72	1,91					14,40	
C	0.42	2.78	3.29	35.81	6 79	0.26	7.76	0.16	0.47	1.34	6.50	11.87	22,98

Dass die Thonerde früher übersehen oder ihr Vorkommen in der Asche geleugnet wurde, betrachtet Wittstein als eine Folge der zur Untersuchung gewählten Methoden.

ische von Kartoffelknollen. J. Moser (1) untersuchte die Asche von zwei aus der Lombardei stammenden Arten Kartoffelknollen. Die eine Art (a) enthielt 76,03 pC. Wasser und gab 1,04 pC. der frischen oder 4,33 pC. der trockenen Substanz an kohlefreier Asche; die andere Art (b) enthielt 80,14 pC. Wasser und gab 1,15 pC. der frischen oder 5,80 pC. der trockenen Substanz an Asche. Die Asche selbst enthielt, nach Abzug der Kohlensäure:

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 667; J. pr. Chem. LXI, 821.

KCl NaCl KO Fe, O, CaO MgO PO. 80. 0,79 1,59 3,66 17,55 4,56 2,91 66,56 1,35 1.10 Spur 0,45 1,80 4,26 18,58 8,09 68,55 3,92 0,24 4,11 Spur

Th. Anderson (1) untersuchte die Aschen zweier Aeche von rten von Cichorienwurzel (a in Yorkshire, b zu Garscube zi Glasgow gewachsen), deren Zusammensetzung sich sehr erschieden ergab. a enthielt 18,01 pC. Wasser, und in der ocknen Substanz 3,64 pC. Asche und 1,60 pC. Stickstoff; enthielt 80,58 pC. Wasser und in der trocknen Substanz 77 pC. Asche und 1,48 pC. Stickstoff. Die Analyse der sche ergab, nach Abzug von Sand, Kohle und Kohleniure:

SiO, Fe,O, CaO MgO 80, PO. KO NaO NaCl KCl 10,09 6,73 15,24 16,21 34,65 7,90 4,09 6,23 13,00 55,27 8,86 2,31

R. Brandes (2) untersuchte nach Wackenroder's Rhabarberlethoden (3) die unorganischen Bestandtheile A einer russchen, B einer chinesischen, C einer älteren und D einer ngeren österreichischen (zu Bilitz cultivirten) Rhabarberurzel. Die lufttrockenen Wurzeln enthielten

Wasser	A 5,03 pC.	8,22 pC.	9,0 pC.	11,2 pC.
Asche	18,2	8,82	5,8	5,54

ie Asche aus 100 Th. der trockenen Wurzeln enthielt:

		(Chlorkalium	0,196	0,420	0,145	0,020
	4	Kali	0,280	0,215	0,840	2,525
	löslich	Kalk	0,980	<u> </u>	<u> </u>	_
	:0	Magnesia	Spur	Spur	Spur	Spur
ĕ	_	Schwefelsäure	<u> </u>	_	0,445	0,250
3		Eisenoxyd	0,100	0,115	0,125	0,140
×		Thonerde	0,008	0,015	0,060	0,015
2	용	Kalk	8,388	4,095	1,635	0,605
-	₩.	Magnesia	0,244	0,195	0,355	0,325
	unlöglich	Manganoxydul	Śpur	Spur	Spur	Spur
	Ħ	Phosphorsäure	0,860	0,265	0,755	0,570
		Kieselerde	0,012	0,025	0,035	0,015
		Summe	11,068	5,345	4,895	4,468

E. Reichardt (4) hat, in dem Wesentlichen nach

Salix

(1) Aus Journ. of Agric. and the Transact. of the Highland Agric. e. of Scotland, Juli 1853, p. 61 in Pharm. Centr. 1858, 525. — ) Arch. Pharm. [2] LXXV, 269; Pharm. Centr. 1853, 739. — (3) Jahiber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIII, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 267. 277.

Asche von Wackenroder's Methode (1), die unorganischen Bestandtheile der Blätter und des Holzes nebst der Rinde von Salix vitellina im Frühjahr und Herbst untersucht. — Einjährige Stengel mit grünen Blättern, am 17. September 1851 gesammelt, ergaben ein Verhältniss der Blätter zum Holz nebst Rinde wie 0,66 zu 1. Im Frühling, am 22. Juni 1852 gesammelte frische Triebe ergaben das Verhältnis der Blätter zum Holz nebst Rinde wie 4,03 zu 1.

1000 Theile frischer Substanz enthalten:

			-	Im	Herbst	Im	Frühjahr
				Blätter	Holz u. Rinde	Blätter	Holz u. Rinde
Wa	sse	r		684,0	606,7	758,1	1 809,7
un	d	an und	org	anischen 1	Bestandtheilen	:	-
		(KCl		0,48	0,11	0,10	0,19
	_	ко		10,17	3,78	4,52	4,38
	löslich	CaO		0,12	0,07	0,07	0,35
	įs į	MgO		Spur	Spur	0,07	Spur
	=	8O,		1,43	0,30	1,97	2,02
ser		PO,		0,03	0,02	0,02	0,15
Wasser		(Fe, O,		0,24	0.06	0,14	0,38
≶		Al,O,		0,05	0,03	0,03	0,06
.9	ч	CaO		8,04	4,58	3,46	2,52
	unlöslich	<b>JMgO</b>		1,18	0,68	0,90	0,50
	108	MnO		0,07	0,08	0,02	0,12
	Ē	PO.		2,59	1,45	1,62	3,15
	_	SiO,		0,39	0,01	0,08	0,04
		Sand		0,84	0,13	0,25	0,23
Sui	mm	е		25,61	11,31	13,22	1 14,08

Wie sich Reichardt diese Substanzen in näheren Bestandtheilen enthalten denkt, geht aus folgender Tabelle hervor. 1000 Theile frischer Substanz enthalten:

KCl		0,48	0,11	0,10	0,19
KO, CO, .		12,66	5,15	3,34	3,35
MgO, CO, .		2,46	1,40	2,01	0,01
CaO, CO, .		9,13	5,85	3,05	_
MnO, CO <sub>2</sub> .		0,11	0,14	0,03	0,19
KO, SO, .		2,84	0,49	4,14	3,87
CaO, SO,		0,21	0,13	0,11	0,41
Fe,O,, PO,		0,45	0,11	0,26	0,73
Al,O,, PO,		0,12	0,08	0,07	0,14
3 CaO, PO,		5,06	2,97	8,20	5,01
3 MgO, PO,		_	<u>-</u>		1,04
CaO, SiO, .		0,62	0,02	0,13	_
MgO, SiO <sub>3</sub> .			<u> </u>	!	0,06
Summe	•	34,14	15,95	16,45	14,99

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572.

Wir verweisen hinsichtlich der zahlreichen tabellarischen Asche von nhaltspunkte zu weiteren Vergleichungen, die Reichardt egeben hat, auf die Abhandlung, und theilen hier nur noch ne Zusammenstellung über den Wechsel der Zusammentzung der Zweige des Weidenbaums im Frühjahr und Herbst it. 1000 Th. frischer Zweige des Weidenbaums bestehen aus

	Im	Frühja	br	Im Herbst			
	Blätter	Holz m	it Rinde	Blätter	Holz m	it Rinde	
	801,34	19	8,66	396,86	603	,14	
ad diese enthalter	n						
getationswasser	607,49	160	),85	271,46	365	,93	
ockene Substanz .	193,85	31	7,81	125,40	237		
ohle	57,69	1	1,61	42,00	62	,57	
mche	6,68		1,58	7,11		,79	
s verhalten sich	Im	Frühja	hr	In	Herbst	3	
	Holz mit	Rinde	Blätter	Holz mi	Rinde	Blätter	
getationswasser	1	:	3,78	1	. :	0,74	
ganische Bestandth.	1	:	5,18	1	:	0,49	
iorganische "	1	:	4,43	1	• :	1,41	

Von den allgemeineren Bemerkungen und Schlussfolgeingen Reichardt's heben wir folgende hervor. en Herbst hin häufen sich die unorganischen Bestandtheile den Blättern beträchtlich an, während die unorganischen estandtheile in Holz und Rinde im Frühjahr und im Herbst inahe gar nicht in der Summe differiren. In der Asche er herbstlichen Organe treten besonders die Mengen von ohlens. Salzen, herrührend von der Zerstörung pflanzenurer Salze, auf. - Unter den Basen erscheinen als die ichtigsten Kali und Kalk; Natron fehlt. Schwefelsäure ndet sich im Herbste weit mehr als im Frühling. - Das egetationswasser ist im Herbste in weit geringerer Menge, s im Frühlinge, vorhanden, und diese Verminderung ist rzugsweise in der Zunahme der organischen Substanz gründet. – Den Unterschied in den Quantitäten der dze zu Anfange und zu Ende der Vegetationsperiode klärt Reichardt aus der größeren oder geringeren Löshkeit der Salze und der Thätigkeit des Organismus; im rühling werden vorzugsweise die leicht löslichen Salze zugehrt, die schwerer löslichen Salze werden erst bei längerer

Asche von Salix vitellina.

Dauer der Vegetation in die äusseren Organe der Pflanze übergeführt. — Hinsichtlich der unorganischen Bestandtheile spricht Reichardt als allgemeine Schlufsfolgerungen aus: 1) das Verhältniss der unorganischen Bestandtheile einer Pflanze unter einander richtet sich einfach nach der Löslichkeit der Salze im Allgemeinen mit besonderer Rücksicht der Bildung der pflanzensauren Salze; 2) die Vermehrung der kohlens. Salze im Herbst ist eine nothwendige Folge der Dauer der Vegetation, in der Pflanze sind sie meistens als pflanzensaure anzunehmen; 3) die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen finden sich im Herbst, also zu Ende der jährlichen Vegetationsperiode, auffallend in den Blättern und der Rinde, mithin in den äußeren Organen der Pflan-Bezüglich der organischen Substanz (der zen angehäuft. verbrennlichen Theile) schliesst Reichardt, dass sie im Gegensatz zu den unorganischen Bestandtheilen, die in den zu Ende der Vegetationsperiode abfallenden Organen sich anhäufen - sich am meisten in den die Vegetationsperiode überlebenden oder bleibenden Organen vermehrt.

Reichardt (1) hat ferner die unorganischen Bestandtheile der Weidenrinde für sich untersucht. Die untere starke (ältere; A) und die obere dünne (jüngere; B) Rinde eines etwa fünfjährigen Weidenbaums wurden gegen Ende October 1852 gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° untersucht; 1000 Theile trockener Substanz ergaben an Asche:

		A	B	l		
	(KCl	0,34	0,13	l		
-4	CaO, 8O,	1,90	.2,16			
löslich	23 CaO, PO,	0,04	0,13	Im Gans	en	
ij	CaO, CO,	4,40	11,02			
	KO, CO,	7,82	11,02	l	A	В
H	` '	14.50	24,46	KCl	0,84	0,13
8	(Fe, O, PO,		0,84	KO, CO,	7,82	11,02
Wasser				MgO, CO,	3,25	4,24
₽ 🗷	Al,O,, PO,		0,46	MnO, CO,	0,12	1,18
무음	3 CaO, PO,		4,25	CaO. CO.	46,33	52,74
	{CaO, BiO,	0,99	0,74	CaO, 8O,	1,90	2,16
In nalöslich		41,93	41,72	CaO, SiO,	0,99	0,74
_	MgO, CO,	3,25	4,24	3 CaO, PO,	1,56	4,58
	(MnO, CO <sub>2</sub>	0,12	1,13	Al,O,, PO,	0,39	0,46
		51,04	58,39	Fe,O,, PO,		0,84
	Summe	65,54	77,86	,	65,54	77,85

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXV, 19; im Ausz. Pharm. Centr. 1858,566.

Reichardt findet hiernach die schon früher gemachte Asche von Erfahrung bestätigt, dass im Allgemeinen die jüngeren Rinden im trockenen Zustand mehr unorganische Bestandtheile enthalten, als die älteren, und dass die Kalisalze und schwefels. Salze in den jüngeren Organen in größerer Menge vorkommen, als in denselben älteren Organen, wenn beide in völlig getrocknetem Zustande mit einander verglichen werden.

Ralix vitellina,

Röthe (1) untersuchte a eine Bodenart aus der Lech-Erica carnea, thal-Ebene, b eine Bodenart von den dieselbe begrenzenden Hügelreihen; in 100 lufttrockenem Boden fand er an Wasser, Humus und in Salzsäure löslichen Bestandtheilen: Fe,O, Mn,O, Al,O, CaO MgO CaO, CO, MgO, CO, Humus Wasser 16,67 37,16 2,19 4,71 0,14 0,09 8.07 Der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure war bei a eisenhaltiger Sand, bei b Thon mit beigemengten Quarzkörnern und Glimmerblättchen. - Röthe untersuchte ferner die Asche von auf a gewachsener Erica carnea L. (im Juni gesammelt verlor die Pflanze bei 100° 48,75 pC. Wasser, und der bei 100° getrocknete Rückstand gab 2.66 pC. Asche A) und von auf b gewachsener Calluna vulgaris Salisb. (die Ende August gesammelte Pflanze verlor bei 100° 55,55 pC. Wasser, und der bei 100° getrocknete Rückstand gab 6,35 pC. Asche B). Die Zusammensetzung der Aschen ergab sich, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle

PO, 80, KO NaO CaO MgO Fe,O, Mn,O, NaCl SiO, 21,95 1,46 32,07 14,28 3,44 5,43 5,44 Spur 10,65 0,86 12,02 6,70 4,95 10,89 1,78 4,08 48,08

und Sand:

Orth und Staněk (2) untersuchten die Asche der Halme verschieden Bromus. and Blätter von Bromus inermis, asper, pubescens, laxus, Biebersteinii, canadensis und multiflorus, zu gleichen Theilen msammengemischt. 100 Theile des lufttrockenen Materials gaben 8,48 Asche, von der Zusammensetzung (nach Abzug von Kohle und Kohlensäure):

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 118; J. pr. Chem. LX, 252. — 2) Wien, Acad. Ber. XI, 274; J. pf. Chem. LX, 442; Pharm. Centr. 1858, 879.

SiO, PO, 80, Fe.O. CaO MgO KO NaO NaCl 10,28 4,89 7,69 5,50 35,96 1,17 9,30 21,42 3,79 13,8 pC. von der ganzen Menge der Kieselerde gingen beim Ausziehen der Pflanze mit Wasser in den Extract über.

Asche von Lycopodien,

Ritthausen (1) hat neue Analysen der Asche einiger Lycopodiumarten mitgetheilt, und den beträchtlichen Thouerdegehalt dieser Asche bestätigt (2). Er fand für die Zusammensetzung A der Asche von Lyc. Chamaecypariusus und B der Asche von Lyc. clavatum, nach Abzug des Sandes und der Kohle:

SiO, Al<sub>2</sub>O<sub>1</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO KO NaO PO<sub>2</sub> SO<sub>1</sub> CO<sub>2</sub>

A 11,82 39,07 8,04 3,88 4,35 22,88 2,28 4,93 3,09 
B 12,13 20,69 5,58 3,08 3,85 5,49 29,74 2,50 6,83 3,30 6,80

Wicken

J. Cohen (3) crhielt aus lufttrockenem Wickensamen aus Neufchatel 2,16 pC. Asche, und fand für diese die Zusammensetzung (nach Abzug von Sand, Kohle und Kohlensäure):

SiO, SO, PO, NaCl Fe,O, CaO MgO KO NaO MaO 1,07 9,67 29,63 7,47 0,85 7,98 4,79 24,75 13,12 Spur

Gummiarten.

Wir theilen hier hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche mehrerer im Handel vorkommender Gummiarten die Resultate mit, welche J. Löwenthal und S. Hausmann (4) erhielten:

	Arabisches Gummi; feinste				Tra-
Aschengehalt		farblos	Sorte	ringe Sorte	Gummi
der Substanz	3,10 pC.	l 3,30 pC.	3,17 pC.	2,60 pC.	3,57 pC.
Kali	21,53 21,93	26,03 25,80	28,49 28,27	17,70 16,54	17,90
Natron	Spur	Spur		11,10 0,77	_
Kalk	32,22 32,45	29,47 29,42		34,59 34,16	
Magnesia .	8,98 9,10	7,60 7,66	9,09 8,71	9,33 9,58	
Eisenoxyd .	Spur	Spur		<del></del> ·	1,02
Chlor	Spur	Spur	Spur	?	-
Schwefelsäure	0,88 —	0,65 0,72		1,20 —	
Kohlensäure		32,91 —	32,27 —	32,75 —	27,89
Phosphors.	Spur	Spur	Spur	?	2,65
Chlornatrium	<b>-</b> \	( –	-	-	0,76
Kohle	1,74 2.94	3,20 3,24	3,65 8,53	8,36 3,46	1,00
Sand	1,21) 2,54	, 0,20	2,00 0,00	-, 0,10	10,01
	99,86	99,86	100,00	98,93	99,36

(1) J. pr. Chem. LVIII, 133; Pharm. Centr. 1853, 531; vgl. Jahresber. f. 1851, 713. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 800. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 288; Pharm. Centr. 1853, 766. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 112; J. pr. Chem. LXI, 187; Pharm. Centr. 1854, 44.

Ch. Leconte und Goumoens (1) haben angegeben, Nahere Bein dem Fibrin, Muskelfaserstoff, Albumin, Casein, Globulin des Thierund Vitellin seien zwei verschiedene Substanzen enthalten, Eiweissartige Substanzen. eine in möglichst concentrirter Essigsäure (Eisessig) lösliche und aus dieser Lösung durch Kali wieder fällbare. welche sie Oxoban nennen, und eine in concentrirter Essigsäure unlösliche, als Anoxoluin bezeichnete. In dem Fibrin und der Muskelfaser sei das Oxoluin als körnige, das Anoxoluin als faserige Masse zu unterscheiden; im Albumin, Casein, Globulin und Vitellin seien die beiden zusammensetzenden Substanzen zwar nicht direct durch das Mikroscop, aber doch auf chemischem Wege zu erkennen. Andere Unterschiede zwischen diesen beiden Substanzen, außer dem Verhalten zu Essigsäure, seien folgende : verdünnte Schwefelsäure löse das Anoxoluin unter röthlicher Färbung, das Oxoluin nur theilweise unter gelblicher Färbung; salpeters. Quecksilber, worin Oxydul- und Oxydsalz, färbe das Anoxoluin carmin- bis zinnoberroth, das Oxoluin gar nicht oder nur schwach rosenroth; siedende gesättigte Weinsäurelösung lasse das Oxoluin deutlicher erscheinen, und löse das Anoxoluin ohne Färbung leicht auf; mit Schwefelsäure versetztes chroms. Kali löse das Anoxoluin bei 100° mit rothbrauner Färbung, wirke aber auf das Oxoluin nicht ein; Salzsäure löse bei geringer Erwärmung das Anoxoluin reichlich unter violetter Färbung, von dem Oxoluin aber nur wenig unter gelber Färbung.

Nach R. Hoffmann (2) wird reines Leucin durch Leugin und salpeters. Quecksilberoxyd in weißen Flocken gefällt, ohne Röthung der überstehenden Flüssigkeit; röthliche Färbung der letzteren zeigt Anwesenheit von Tyrosin an. Letzteres wird durch salpeters. Quecksilberoxyd in der Siedehitze in rothen Flocken gefällt, und die überstehende klare Flüs-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 834; Instit. 1853, 155; J. pharm. [3] XXIV, 17; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 40. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 128.

Leucin und Tyrosin.

sigkeit nimmt eine dunkel-rosenrothe Färbung an und entfärbt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung rother Flocken; die rothe Färbung wird beim Erhitzen mit etwas Salpetersäure dauernd zerstört (bei Anwendung von salpeters. Quecksilberoxyd, welches zu viel Säure enthält, zeigt sich weder Färbung noch Fällung); durch diese Färbung läst sich das Tyrosin noch in einer Lösung erkennen, welche weniger als ½1000 von demselben enthält.

Harnstoff.

Lie big (1) machte Mittheilungen über einige Hamstoffverbindungen. - Er erhielt drei Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd. Die eine, welche auf 1 Aeq. Harnstoff 2 Aeq. Quecksilberoxyd enthält, wurde schon von Dessaignes (2) beschrieben. Wird mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu einer warmen Harnstofflösung gesetzt, so lösen sich die ersten Portionen desselben auf; ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd wird in der Flüssigkeit allmälig zu einem weißen oder gelblichweisen Pulver, das im leeren Raume getrocknet schwach gelb gefärbt ist, getrocknet in einer Röhre erhitzt sich ohne zu verpuffen unter Entwickelung von Ammoniak, dann unter Sublimation von Quecksilber und unter Hinterlassung eines gelben Rückstands von Mellon zersetzt, im feuchten Zustand erhitzt aber verknistert, wobei sich im Dunkeln grüne Funken zeigen. Bei Digestion des Quecksilberoxyds mit einer Harnstofflösung im Wasserbade liefs sich die Verbindung nie ganz frei von cyans. Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul erhalten, bei langer Digestion der Verbindung im Wasserbade wird sie citrongelb und körnig und verhält sich dann wie ein basisch-cyans. Quecksilbersalz Die Summe der Gewichte von Quecksilberoxyd und Harnstoff, die aus 100 Th. der Verbindung erhalten wurden, betrug 102,5; da indess der ausgeschiedene Harnstoff nicht

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 289; Chem. Soc. Qu. J. VI, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 775. 792; Chem. Gaz. 1854, 41; Am. ch. phys. [3] XXXIX, 86; J. pharm. [3] XXIV, 299. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 526.

zanz trocken zu erhalten war, betrachtet es Liebig noch Harnstoff. nicht als entschieden, ob wirklich, wie Dessaignes annahm, der Harnstoff beim Eintritt in diese Verbindung die Elemente von 1 Aeg. Wasser verliere. Nach dem oben ingegebenen Verfahren, durch Digeriren einer 10 pC. Harnstoff enthaltenden Lösung mit Quecksilberoxyd bis die rothe Farbe des letzteren vollkommen in Weissgelb übergegangen war, wurde mehrmals die folgende Verbindung erhalten, die nicht 2 sondern 3 Aeg. Quecksilberoxyd enthält. - Wird ine mit Kali versetzte Harnstofflösung mit Quecksilberchlorid vermischt und durch erneuerten Zusatz von Kali lie alkalische Reaction der Flüssigkeit erhalten, so erhält nan einen dicken gelatinösen schneeweißen Niederschlag (1), ier nach dem vollkommenen Auswaschen noch feucht in uedendes Wasser gebracht zu einem gelben oder gelbweißen körnigen Pulver wird, während das Wasser alkaische Reaction und einen Gehalt an Harnstoff empfängt. Diese Verbindung ist getrocknet röthlichgelb und hat die Zusammensetzung 3 HgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Verbindung sersetzt sich trocken in einer Röhre erhitzt unter Knistern, eucht erhitzt oft unter Explosion, und zeigt dabei im Dunkeln grüne Funken; es entwickelt sich dabei Wasser, cohlens. Ammoniak, es sublimirt Quecksilber, und meistens oleibt kein Rückstand von Mellon. - Wird anstatt der Lösung von Quecksilberchlorid eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd mit einer alkalischen Harnstofflösung geällt, so erhält man einen weißen, etwas weniger gelatinösen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser ebenfalls zu zinem unkrystallinischen sandigen Pulver wird, das über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung 4 HgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hat.

Frisch gefälltes, noch feuchtes Silberoxyd wird in einer Harnstofflösung bei 40 bis 50° nach einigen Stunden zu

<sup>(1)</sup> Auf die Bildung dieser Verbindung machte Liebig schon rüher (Jahresber. f. 1851, 644) aufmerksam.

Harnstoff.

einem heller grauen körnigen, aus mikroscopischen prismatischen Krystallen bestehenden Pulver, das im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet 3 AgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist, sich in Salpetersäure leicht und ohne Gasentwickelung, in Ammoniak schwierig löst, und mit einem glühenden Körper berührt unter starker Ammoniakentwickelung zu einem dunkler gefärbten zusammenhängenden Gemenge von metallischem Silber und cyans. Silberoxydul verglimmt.

Harnstofflösung giebt auf Zusatz einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd einen schneeweißen flockigen Niederschlag, welcher sich vollständig in Blausäure und in heißer Salpetersäure löst (in der letzteren Lösung giebt Kali weise Fällung), und getrocknet bei längerem Erhitzen in einem warmen Luftstrom unter gelblicher Färbung zersetzt wird (die Lösung in Salpetersäure giebt dann mit Kali gelbliche Fällung). Der weise Niederschlag enthält salpeters. Harnstoff in Verbindung mit wechselnden Mengen Quecksilberoxyd. Wird die Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung sehr verdünnt und warm gemischt und der Niederschlag in der Flüssigkeit gelassen, so wird er ziemlich schnell zu einem schweren weisen Pulver, das aus mikroscopischen runden, durch concentrisch gruppirte Nadeln gebildeten Körnern besteht, und im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung 4 HgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>4</sub> ergab. Wenn man eine Lösung von krystallisirtem salpeters. Harnstoff in eine mit etwas Salpetersäure versetzte mäßig verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd giesst, bis eine schwache, nicht wieder verschwindende Trübung sich zeigt, abfiltrirt und die Mischung ruhig stehen lässt, so setzen sich nach einiger Zeit feste harte, aus kleinen durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln bestehende Krusten sh welche 2 HgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> sind und durch Behandlung mit siedendem Wasser matt gefärbt und in die vorhergehende Verbindung übergeführt werden. einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag

bildet, und überlässt den weissen Brei bei 40 bis 50° sich selbst, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige durchsichtige Blättchen, denen noch mikroscopische Krystalle der beiden andern Verbindungen beigemengt sind; die hier vorzugsweise gebildete Verbindung ist 3 HgO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NOs, liefs sich aber nicht vollkommen frei von den beiden andern Verbindungen erhalten.

Limpricht (1) untersuchte die Verbindungen des Allantoin. Allantoïns mit Metalloxyden, namentlich mit Quecksilberoxyd. - Bei dem Kochen einer wässerigen Allantoinlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd löst sich eine gewisse Menge des letzteren, und es bilden sich dabei vorzugsweise zwei Verbindungen. Die eine scheidet sich beim Erkalten und mehrstündigen Stehen der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit aus, ist ein amorphes weisses, in Weingeist und kaltem Wasser unlösliches, in heißem Wasser wenig lösliches, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliches Pulver von der Zusammensetzung 5 HgO + 3 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (nach dem Trocknen bei 100°), welches beim Erhitzen schmilzt und sich aufbläht. Die andere scheidet sich aus der von der vorhergehenden Verbindung abfiltrirten und bei 100° auf ein kleines Volum eingedampften Mutterlauge (2) nach 24stündigem Stehen als durchsichtige terpentinartige Masse aus, die über Schwefelsäure zu einer spröden glasartigen Masse wird und bei 60° getrocknet 3 HgO + 5 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> zu sein scheint (bei 100° schwärzt sie sich); mit Wasser übergossen quillt sie auf und wird sie zu einer weißen pulverigen Masse, die bei 100° getrocknet (bei einer nur wenig höheren Temperatur schwärzt sie sich) 4 HgO + 3 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> zu sein scheint. Eine wässerige Lösung des Allantoïns wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, aber salpeters. Quecksilber-

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 94; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 37; J. pr. Chem. LXII, 63. - (2) Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Mutterlauge scheiden sich krystallinische Krusten von veränderlicher Zusammensetzung aus.

Allantoïn.

oxyd bringt auch bei starker Verdünnung einen voluminösen, nicht krystallinischen Niederschlag hervor, welcher bei 100° getrocknet 5 HgO + 2 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> ist. — Kupferoxydhydrat wird in der Siedehitze von Allantoinlösung aufgenommen; die entstehende blaue Flüssigkeit setzt beim Verdunsten grün gefärbte Krystalle ab, deren Kupferoxydgehalt nahezu der Formel CuO + 3 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> entsprach. Aus der Lösung des Bleioxyds in Allantoin scheiden sich beim Verdunsten Krusten ab, nach dem Bleioxydgehalt  $3 \text{ PbO} + 2 \text{ C}_6 \text{H}_5 \text{N}_4 \text{O}_5$ . Aus einer durch Kochen von Zinkoxyd mit Allantoin bereiteten und filtrirten Flüssigkeit. krystallisirte zuerst Allantoïn und es blieb eine syrupdicke Mutterlauge, die mit absolutem Alkohol einen Niederschlage gab, dessen Zinkoxydgehalt (nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung 2 ZnO + C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> andeutete. I gleicher Weise wurde bei Anwendung von Cadmiumoxy eine syrupartige Masse erhalten, die auf Zusatz von Weingeist zu einem weissen krystallinischen Pulver erstante, nach dem Oxydgehalt wahrscheinlich CdO + CaHaNaOs; das durch Weingeist gefällte Pulver hinterliess selbst in heißem Wasser einen unlöslichen, an Cadmiumoxyd reicheren Rückstand.

Wöhler (1) theilt die Beobachtung mit, dass mit Hese versetzte Allantoïnlösung bei 30° bis zum vierten Tage stark ammoniakalisch wurde und kein Allantoïn mehr enthielt, sondern nur Harnstoff und die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer als saurer Syrup darstellbaren Säure.

Cellulose im Thierkörper.

Ueber das Vorkommen einer wie Cellulose sich verhaltenden Substanz in einzelnen Theilen des menschlichen Gehirns (2) und in degenerirter menschlicher Milz (3) hat Virchow Mittheilungen gemacht.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 100. — (2) Compt. rend. XXXVII, 492; J. pr. Chem. LXI, 59; Pharm. Centr. 1853, 768. — (3) Compt. rend. XXXVII, 860.

Baumert (1) hat Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers (Cobitis fossilis) ausgeführt, welcher außer der Kiemenrespiration auch noch Darmrespiration besitzt, und vergleichungsweise hat er auch Beobachtungen mit Schleien (Tinca chrysitis) und Goldfischen (Cyprinus auratus) angestellt, die nur auf die erstere Art respiriren. Von seinen Untersuchungen können wir hier nur die Endresultate mittheilen. Aus Versuchen, wo er die Fische in mit lufthaltigem Wasser gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefässen athmen ließ, folgert er für die Schleien, dass das Volum der producirten Kohlensäure bei normaler Respiration etwa 1/10 vom Volum des absorbirten Sauerstoffs beträgt, dass das von 1 Grm. Schleie in 1 Stunde absorbirte Volum Sauerstoff durchschnittlich 0,01 CC. beträgt, und dass die quantitativen Veränderungen, welche das Volum des Stickstoffs erleidet, nur sehr unbedeutend sind, so dass sich über Absorption oder Entwickelung von Stickstoff Nichts entscheiden lässt; bei den Goldsischen wurden ähnliche Resultate erhalten, nur beträgt bei diesen das von 1 Grm. Fisch in 1 Stunde absorbirte Volum Sauerstoff 0,02 bis 0,035 CC.; bei den Schlammpeizgern (wo unter diesen Umständen, da der Fisch nicht Luft mit dem Mund einathmen konnte, die Darmrespiration nicht statt hatte) war das Volum der producirten Kohlensäure größer, als das des aufgenommenen Sauerstoffs, 1 Grm. Fisch absorbirte in 1 Stunde 0,015 bis 0,036 CC. Sauerstoff, und es schien Absorption von Stickgas statt zu finden. Im Allgemeinen ergaben sich dieselben Resultate, als die Schlammpeizger in Gefässen athmeten, durch welche ununterbrochen Wasser circulirte. Die von den Schlammpeizgern durch den Darm exspirirte Luft enthielt außer Stickgas 10 bis 13 Volumprocente Sauerstoffgas und nicht über 2 Volumprocente Kohlensäure; bei längerem Verweilen der Luft im Darmkanale sank deren Sauerstoffgehalt. Baumert schliesst,

fhierhemie. Athmen.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 21.
Jahresbericht f. 1863.

Athmen.

dass der Schlammpeizger den aus der Atmosphäre durch den Mund aufgenommenen Sauerstoff, nachdem derselbe zur Bildung von Kohlensäure verwendet worden, in Form der letzteren durch die Kiemen oder die Haut wieder ausscheide, und dass sich hieraus der Ueberschuss von ausgeathmeter Kohlensäure über den eingeathmeten Sauerstoff, welchen die erste Versuchsreihe ergab, erkläre.

Blut.

C. G. Lehmann hat weitere Mittheilungen über die krystallisirbare organische Substanz aus dem Blut (1) gemacht. - In Einer Mittheilung (2) giebt er darüber Folgendes an. Auf die Bildung dieser Krystalle ist die Verdunstung der Flüssigkeit ohne Einfluss. Die Menge der krystallisirbaren Substanz, welche bis zu 7 pC. vom Gewich des angewendeten (Meerschweinchen -) Blutes betragen kann spricht schon dagegen, dass diese wesentlich aus unorganischer Substanz bestehe. Die Krystalle sind meistens Tetraëder, manchmal auch andere Formen des regulären Systems; sie sind bald dunkler, bald heller roth, selten farblos; längere Zeit bei Luftabschlus unter Wasser befindlich werden sie gewöhnlich violett. Sie geben an Aether und Alkohol nicht ganz 2 pC. ab; durch die Einwirkung von Alkohol wie durch allmäliges Erhitzen auf 100° werden sie, unter Beibehaltung der ursprünglichen Form, unlöslich in Wasser. Auch sonst sind sie schwer löslich in Wasser, von welchem sie etwa die 597 fache Menge zur Lösung bedürfen. Die Krystalle unter Wasser und die Lösung derselben zersetzen sich bald bei Luftzutritt unter Eintreten dunklerer Färbung, wenn sie von anderen Blutbestandtheilen nicht ganz frei sind; im letzteren Falle langsamer. Die pfirsichblüthfarbene wässerige Lösung der Krystalle zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben; sie beginnt bei 62º zu opalisiren und bei 63º,5 wird die Coagulation

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 702. — (2) Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1852, II, 78; J. pr. Chem. LVIII, 95; Pharm. Centr. 1853, 97; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 378; J. pharm. [3] XXIV, 368; Chem. Gaz. 1853, 442.

des Gelösten vollendet; durch Aether und durch Alkohol wird sie nicht coagulirt, durch letzteren nur opalisirend. Kalte concentrirte Salpetersäure färbt die Krystalle dunkel und löst sie beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit; durch concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure werden die Krystalle ohne Lösung zu einer schwarzen klebrigen Masse vereinigt; durch Essigsäure werden sie leicht gelöst und die gelbe Lösung wird durch Ferro- und durch Ferridcyankalium flockig gefällt; die Krystalle lösen sich nicht in Aetzkali, wohl aber in Aetzammoniak zu pfirsichblüthfarbener Flüssigkeit, die durch Essigsäure flockig gefällt wird. Die wässerige Lösung der Krystalle wird durch Salpetersäure weiß gefällt, durch Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure nicht getrübt (durch beide letzteren blafsbraungelb gefärbt), durch Aetzkali schmutzig-gelb gefärbt, durch Chlorgas unter Fällung weißer Flocken entfärbt, durch Chlorammonium, Ferro- und Ferridcyankalium, Chlorcalcium, Chlorbaryum und einfach-essigs. Bleioxyd nicht verändert, durch basisch-essigs. Bleioxyd opalisirend gemacht und auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig-weißen Flocken gefällt, durch überschüssiges Quecksilberchlorid weißlich, durch schwefels. Kupferoxyd nach einiger Zeit blassgrünlich, durch salpeters. Quecksilberoxydul und zweifach-chroms. Kali weiß gefällt, durch salpeters. Silberoxyd schwach opalisirend gemacht, und giebt mit Millon's Reagens (1) die Reaction der Proteinsubstanzen. Bei 160 bis 170° beginnen sich die Krystalle zu zersetzen und hornartigen Geruch auszustofsen: bei stärkerem Erhitzen blähen sie sich auf und entwickeln sie brennbare Dämpfe. Der Krystallwassergehalt der Krystalle, die nicht luftbeständig sind, ergab sich zwischen 15 und 19,9 pC. wechselnd; die getrocknete Substanz zog bei 15° in mäßig feuchter Luft 11,2 pC. Wasser an. Der Aschengehalt der getrockneten Substanz schwankte zwischen 0,8 und 1,3 pC.; die Asche enthielt zuweilen

Blut.

kohlens. Alkalien noch Chlorkalium oder Chlornatrium.

Eine andere Mittheilung Lehmann's (1) enthält folgende Resultate weiterer Forschungen. Für die Bildung der, jetzt von Lehmann als Hämatokrystallin bezeichneten Substanz ist die Anwesenheit von Serum nicht erforderlich, die Gegenwart von Fibrin eher förderlich als hinderlich Es bestätigte sich, dass die Abscheidung des Hämatokrystallins nicht auf einer Verdunstung des Lösungsmittels Auf diese Abscheidung ist die Einwirkung des Sonnenlichts von wesentlichem Einfluss, sofern die Hämatokrystallinbildung bei Abschluss desselben nur in geringerem Grade, bei directer Einwirkung des Sonnenlichts vollständiger stattfindet. Auch die Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure ist auf die Abscheidung des Hämatokrystallins von Einfluss; jedes einzelne Gas bedingt zwar nicht eine Vermehrung derselben, aber am meisten Hämatokrystallin erhält man, wenn man das Blut erst mit Sauerstoffgas sättigt und dann Kohlensäure einwirken lässt. Sauerstoff war ohne bemerklichen Einfluss auf die Krystallbildung; Wasserstoff konnte in dieser Beziehung nicht die Kohlensäure, anscheinend aber den Sauerstoff ersetzen; Stickoxydul schien den Sauerstoff, wenn auch nicht vollständig, ersetzen zu können; Kohlenoxydgas benahm unter allen Umständen dem Blut die Fähigkeit, Krystalle zu bilden, wie es denn auch auf die schon gebildeten Krystalle zersetzend einwirkt. - Zur Darstellung des Hämatokrystallins empfiehlt Lehmann, bei kleineren Mengen Blut dasselbe schon vor dem vollständigen Gerinnen mit der gleichen Menge Wasser zu mischen, den Blutkuchen vor der Contraction desselben zu zerkleinern, auf ein Leinwandfilter zu bringen und durch Auspressen die cruorreiche

<sup>(1)</sup> Berichte der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig f.1853, II, 101; J. pr. Chem. LIX, 413; Pharm. Centr. 1853, 577. 599; im Ausz. Aus. Ch. Pharm. LXXXVIII, 381.

lüssigkeit zu sammeln, bei Anwendung größerer Mengen Blut. ber das Blut ohne Zusatz von Wasser vollständig gennen und den Blutkuchen sich contrahiren zu lassen, das erum abzugießen, den zerkleinerten und auf ein Leinandfilter gebrachten Faserstoff mit so viel Wasser auszuraschen, dass die durchgelaufene Cruorflüssigkeit mit dem eleichen bis 1 1/2 fachen Volum Wasser verdünnt ist; durch lie Cruorsiüssigkeit wird dann 1/2 Stunde lang Sauerstoff geleitet, so dass auf der Oberfläche fortwährend großblaiges Schäumen stattfindet, und bei dem nachherigen Eineiten von Kohlensäure beginnt die Krystallbildung gevöhnlich schon nach 5 Minuten, und nach 10 bis 15 Minuten angem Einleiten scheidet sich im Verlauf von 2 Stunden les Hämatokrystallin vollständig ab. Auf diese Art geingt indess nur die Darstellung des weniger löslichen (in stwa 600 Th. Wasser löslichen) tetraëdrischen Hämatocrystallins; das prismatisch, in hexagonalen Tafeln und Rhomboëdern krystallisirende (schon in 90 Th. Wasser lösiche) scheidet sich erst unter Mitwirkung von Weingeist an dessen Stelle sich bei den beiden letzteren Varietäten von Hämatokrystallin auch Aether mit gleichem Erfolge unwenden lässt) ab, mag dieser in kleinen Mengen der gewässerten Cruorflüssigkeit vor oder nach der Behandlung nit Sauerstoff und Kohlensäure zugesetzt werden. - Das o dargestellte Hämatokrystallin enthält noch andere Bestandtheile des Bluts beigemengt, die sich durch Schlämnen nicht vollständig entfernen lassen. Umkrystallisiren les Hämatokrystallins aus der wässerigen Lösung gelang ur bei dem freiwilligen Verdunsten sehr dünner Schichten ler letzteren; bei größeren Mengen Lösung trat hierbei Zersetzung ein. Im leeren Raume krystallisirte die Lösung nicht und büste hier sogar ihre Krystallisationsfähigkeit rollständig ein (anscheinend im Zusammenhang mit dem Entweichen einer geringen Menge Kohlensäure), welche nich ihr durch kein Mittel wiedergeben liess. — Mit Blutkörperchen-Hüllen u. a. noch verunreinigtes Hämatokrystallin

aus Hundeblut, das mit Weingeist, Aether und Wasser ausgezogen und getrocknet worden war, ergab (nach Abzug der Asche) 55,18 bis 55,41 pC. Kohlenstoff, 7,08 bis 7,14 Wasserstoff, 17,27 bis 17,40 Stickstoff, 0,21 bis 0,25 Schwefel; eben so behandeltes Hämatokrystallin aus Meerschweinchenblut ergab 0,41 bis 0,53 pC. Schwefel. Im leeren Raume getrocknetes Hämatokrystallin aus Hundeblut ergab 1,32 bis 1,39 pC. Asche, nach dem Ausziehen mit Weingeist, Aether und siedendem Wasser 0,72 bis 0,94 pC. Asche Die Asche enthielt hauptsächlich Eisenoxyd, metaphosphora Salze (im löslichen unveränderten Hämatokrystallin ist gewöhnliche Phosphorsäure enthalten), Kalk, Magnesia, etwas Kali, geringe Mengen Schwefelsäure, kein Chlor noch Natron. Asche der Krystalle aus Meerschweinchenblut (I) und aus Hundeblut (II) ergab:

Fe,O, CaO MgO PO, KCI CaO, SO, Summe 18,750 48,648 5.314 1,411 22,984 2,384 19,814 5,963 0,970 5,212 3,458 99,259

Die Asche von coagulirtem und ausgewaschenem Hämatokrystallin enthielt 91 bis 95,8 pC. Eisenoxyd und neben diesem nur phosphors. Salze. — Bei Versuchen, in dem im leeren Raume getrockneten Hämatokrystallin die Menge der Verunreinigungen von Hüllen- und Kernsubstanz von Blutkörperchen durch Ermittelung des beim Behandeln mit Wasser ungelöst Bleibenden zu bestimmen, ergaben sich diese Verunreinigungen zu 9,4 bis 16,9 pC. vom Gewicht des im leeren Raume getrockneten Hämatokrystallins. -Lufttrockenes Hämatokrystallin aus Hundeblut verlor im leeren Raume 9,79 pC., nahm dann in 14 Tagen bei etwa 15º 9,54 pC. vom Gewicht der getrockneten Substant Wasser aus der Luft auf, und verlor dann bei 120° 9,10 pC vom Gewicht der wieder wasserhaltig gewordenen Substanz. - Aether, Weingeist und dann Wasser ziehen aus Hämatokrystallin Einiges aus, was Lehmann meis für Zersetzungsproducte hült, sofern das Hümatokrystalin dabei unlöslich wird und mehrere organische Substanie und saure unorganische Salze ausscheidet. Aus tetraëdi-

Blut.

schem (I u. II) und aus prismatischem (III) Hämatokry- Blut. stallin zogen

			I		II		Ш	
Aether u. wasserfr. Weingeist		•	0,705	pC.	0,780	рC.	1,220	pC.
Weingeist von 83 pC			1,225		1,236	,	0,610	77
Wasser		•	0,623	n	0,322	,	0,348	
Ungelöst blieben			97,188	•	96,898	9	97,534	
		_	99,691		99,186		99,712	

Der ätherisch-alkoholische Auszug enthält Fett, von den Verunreinigungen herrührend. Der weingeistige Auszug röthet Lackmus, enthält saure phosphors. Salze, organische Substanz und Eisen. Der wässerige Auszug enthält verschieden viel gelöst, je nach der Dauer des Kochens, und beim Kochen mit neuen Mengen Wasser wird der Krystallsubstanz stets wieder etwas entzogen. - Lösungen des prismatischen Hämatokrystallins (aus Hundeblut) ergaben 0,48 bis 3,15 pC. bei 120° getrockneten Rückstand. — Beim Kochen der mit 1/20 ihres Volums an Weingeist versetzten wässerigen Lösung geht nicht alles Hämatokrystallin in's Coagulum über, sondern nur etwa 98 pC. des ersteren; die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit reagirt sauer, enthält die sauren phosphors. Salze von Alkalien, Kalk und Magnesia und eine organische Säure, deren Salze mit den meisten Basen löslich und nicht krystallisirbar sind. Lehmann glaubt vorläufig die lösliche Krystallsubstanz aus dem Blut als eine Verbindung einer gepaarten Phosphorsäure ansehen zu dürfen, welche bei dem Erhitzen zu coagulirter Substanz und freier Phosphorsäure oder sauren phosphors. Salzen zerfalle. (Die von Berzelius beobachtete saure Reaction, welche die, vorher schwach alkalische, Lösung des Globulins der Krystalllinse nach dem Gerinnen zeigt, wird nach Lehmann nicht durch Phosphorsäure, sondern durch eine organische Säure verursacht; auch das Globulin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Kohlensaure ausgeschieden, aber der Niederschlag ist nicht krystallinisch und löst sich beim Stehen mit der Flüssigkeit an der Luft oder beim Einleiten von Sauerstoffgas vollständig wieder auf.) - Lehmann unterscheidet : 1) prismatisches Hämatokrystallin, aus dem Blut der meisten Thiere, namentlich des Pferdes, Hundes, Igels und der Fische; es ist vielleicht noch in Varietäten zu sondern; das aus Hundeblut dargestellte zeigt im Wesentlichen die Reactionen des tetraëdrischen (S. 594 f.), und die Unterschiede sind hauptsächlich durch seine größere Löslichkeit bedingt (seine Lösung coagulirt bei 64 bis 65° und giebt, wenn concentrirt, mit Salzsäure und Schwefelsäure Fällungen); 2) das tetraëdrische, aus dem Blut des Meerschweinchens, der Ratte, der Maus; es ist das schwerlöslichste; 3) das hexagonale, aus dem Blute des Eichhörnchens; es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder rosettenförmig gruppirten sechsseitigen Prismen, ist etwas löslicher als 2), schwerer löslich als 1); 4) das rhomboëdrische, aus dem Blut des Hamsters; es krystallisirt bei langsamer Verdunstung in Rhomboëdern von 60 und 120°, mittelst Sauerstoff und Koblensäure aus der Cruorflüssigkeit dargestellt in feinen sechsseitigen Tafeln, und scheint hinsichtlich der Löslichkeit zwischen 3) und 1) zu stehen: — Das Hämatokrystallin läst sich — wie das Albumin nach Melsens' (1) und Panum's (2) Beobachtung, und nach Lehmann's Angabe alle Proteinsubstanzen — durch Ausfällen aus mit Essigsäure angesäuerter Lösung durch neutrale Alkalisalze oder aus mit solchen Salzen gesättigter Lösung durch Essigsäure mit abgeänderten Eigenschaften erhalten (es geht dabei vollständig, ohne dass eine andere organische Substanz gelöst bliebe, in diese neue Modification über) und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Chlorammonium. Chlornatrium, schwefels. Natron u. a. von Säure reinigen. Es ist dann ein blafsbräunlicher amorpher Niederschlag, welcher sich (nicht mehr nach dem Liegen an der Luft oder Trocknen) in Wasser leicht löst; die Lösung wird durch Kochen oder Zusatz von Weingeist nicht getrübt, aber bei

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 577. — (2) Jahresber, f. 1852, 690.

Zusatz von Alkalisalz tritt (bei Zusatz von weniger Salz Blut. erst bei stärkerer Erwärmung) Fällung ein; sie wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure reichlich, durch Salzsäure nicht gefällt, durch Kaliumeisencyanür schon ohne Säuresusatz reichlich gefällt. Eine schwach-saure Lösung dieses amgewandelten Hämatokrystallins giebt bei vorsichtigem Neutralisiren mit verdünnter Kalilösung einen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser löst. Letztere Lösung giebt beim Kochen (nicht bei Gegenwart von auch nur wenig Essigsäure) ein Coagulum bräunlicher Flocken, wird durch Säuren gefällt, unter den Salzen dauernd nur durch salpeters. Quecksilberoxydul (andere Salze geben keinen Niederschlag oder lösen ihn, im Ueberschuss zugesetzt, wieder); sie scheidet beim Stehen an der Luft allmälig einen schmutzigfleischfarbenen amorphen Niederschlag aus, welcher in der Flüssigkeit suspendirt beim Einleiten von Kohlensäure sich löst und dann durch Einleiten von Sauerstoff wieder ausgeschieden wird.

Wackenroder (1) hat die Angaben über Vorkommen von Kupfer im Körper des Menschen und der Thiere kritisch zusammengestellt, und die Resultate von Untersuchungen, die in dieser Beziehung unter seiner Leitung ausgeführt wurden, mitgetheilt. Er zieht folgende Schlussfolgerungen: Die Hausthiere, welche von rein vegetabilischer Nahrung leben, führen in ihrem Blute kein Kupfer, wenigstens nicht in solcher Menge, dass es in Quantitäten von 1/2 Pfund des Blutes zu entdecken wäre. Das Blut des Menschen und der von gemischter Nahrung lebenden Hausthiere kann sehr merkliche Mengen von Kupfer (zuweilen auch Blei) enthalten, welcher Metallgehalt indess keineswegs als beständig oder gar als normal zu betrachten ist. Der Ursprung dieser geringen Menge Kupfer und Blei kann, abgesehen von anderen Zufälligkeiten, nur in kupfer-

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXV, 140. 257; LXXVI, 1; im Auss. Pharm. Centr. 1858, 804.

und bleihaltigen Nahrungs- und Arzneimitteln gefunden werden. In dem Körper mancher Thiere der niederen Klassen mag, wie bei den Schnecken, beständig eine verhältnifsmäsig große Menge Kupfer normal vorkommen.

Milch.

Ueber die Reaction der frischen Milch theilte Schlofsberger (1) die Resultate von Versuchen mit, welche Elsässer in Stuttgart und Rattenmann in Tübingen an menschlicher Milch, und Rueff in Hohenheim an der Milch von Thieren anstellten. Die menschliche Milch, zu den verschiedensten Zeiten untersucht, ergab frisch fast stets alkalische, selten neutrale Reaction; saure Reaction liefs sich für sie nie mit Bestimmtheit nachweisen. frisch gemolkener Kuhmilch zeigte sich hingegen fast eben so oft saure als alkalische Reaction, eben so bei der Milch von Schafen: bei Stutenmilch war saure Reaction die weniger häufig vorkommende; bei Fleischfressern (Hunden und Katzen) wurde immer nur saure Reaction der Milch beobachtet. Die Milch der Pflanzenfresser reagirte bei Ernährung mit grünem Futter viel häufiger sauer, als bei Ernährung mit getrocknetem Futter.

Aus Untersuchungen Doyère's (2) über die Zusammensetzung der Milch und die Mittel, den Werth derselben zu bestimmen, heben wir hier die Mittelresultate hervor, die er für die Milch verschiedener Thiere und des Weibes erhielt; bei seinen Analysen beachtete Doyère namentlich, dass die Milch neben dem Caseïn noch Albumin enthalte. Er giebt an für 100 Theile:

	Kuhmilch	Ziegenmilch	Schafmilch	Eselmilch	Frauenmilch
Butter	3,20	4,40	7,50	1,50	8,80
Caseïn	3,00	3,50	4,00	0,60	0,34
Albumin	1,20	1,35	1,70	1,55	1,30
Milchzucker	4,30	3,10	4,30	6,40	7,00
Salze	0,70	0,35	0,90	0,32	0,18
Summe der fes	ten				
Bestandtheil	le 12,40	12,70	18,40	10,37	12,62.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 317. — (2) Im Ausz. aus Annales de l'Institut agronomique de Versailles, 1852 in Arch. phys. nat. XXII, 289.

Vernois und A. Becquerel (1) geben für die Milch. Frauenmilch A im normalen Zustand (spec. Gew. im Mit**tel** 1,0327), B bei acuten (spec. Gew. 1,0312), C bei chronischen Krankheiten (spec. Gew. 1,0315) folgende Zahlen, als die durchschnittliche Zusammensetzung ausdrückend. In 100 Milch seien an festen Bestandtheilen enthalten:

		A	$\boldsymbol{B}$	C
Butter		2,67	2,99	3,26
Case'in u. Extractivst	offe	3,92	5,04	3,71
Milchzucker		4,36	8,81	4,34
Salze (Asche) .		0,14	0,17	0,15
		11,09	11,51	11,46

Vernois und A. Becquerel bestimmten den Gehalt an Milchzucker, indem sie eine Portion Milch mittelst etwas Lab und Essigsäure coagulirten und auf den Milchzuckergehalt des Filtrats aus der Ablenkung der Polarisationsebene durch das letztere schlossen. Doyère und Poggiale (2) wenden dagegen ein, dass die so beobachtete Ablenkung nicht dem wahren Gehalt der Flüssigkeit an Milchzucker entspricht, wenn außer diesem (der die Polarisationsebene rechts dreht) noch Albumin (das die Polarisationsebene links dreht) vorhanden ist und nicht erst durch essigs. Bleioxyd niedergeschlagen wurde; sie führen Versuche an, wonach das Verfahren von Vernois und Becquerel den Milchzuckergehalt kleiner ausfallen läst, als ihn die optische Probe nach Beseitigung der albuminartigen Substanz und die Bestimmung mittelst alkalischer Lösung von weins. Kupferoxyd ergeben.

Girardin (3) betrachtet gleichfalls das Albumin als einen constanten Bestandtheil der Milch, und theilt Beobachtungen mit, wonach dieser Bestandtheil manchmal in der Milch so vorherrschend werden kann, dass diese schlecht coagulirt und zähe und fadenziehend wird. Er erhielt bei

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 187; J. pr. Chem. LVIII, 418; Pharm. Centr. 1853, 130. — (2) Compt. rend. XXXVI, 430; J. pr. Chem. LIX, 184. — (8) Compt. rend. XXXVI, 753; J. pharm. [3] XXIII, 401; im Auss. J. pr. Chem. LX, 124.

der Untersuchung verschiedener Milchsorten (durch Coaguliren der Milch, Trennung der Butter vom ausgeschiedenen Casein mittelst Aether, Ausfällen des Albumins aus dem Milchserum mittelst Quecksilberchlorid, Bestimmen des Milchzuckers und der Salze durch Ausfällen des Quecksilbers aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen und Trocknen): A für normale Milch gesunder Kühe, B für Milch von der angegebenen krankhaften Beschaffenheit, C für die Milch derselben Kühe nach ihrer Genesung, den Gehalt an festen Bestandtheilen in Procenten

Caseïn	•			•	4,62	4,95	3,30	6,14
Milchzucker	und	Salze			3,24	4,57	3,80	5,00
Butter .					5,50	5,02	4,32	2,48
Albumin	•	•			0,34	0,38	0,47	0,32
Summe d. fe	sten l	Bestan	dth	eile	13,70	14,92	11,89	18.9

w.	
	4

Milchzucker u. Salze 0,20 0,50 0,49 1,72 1,72 1,70 1,59 0,44 1,94 2,75 0,47 2,19 2,68 Butter 0,07 0,05 0,16 0,78 0,58 0,99 0,89 0,10 0,62 1,35 0,10 0,09 1,44	Albumin 8,90	10,68 11,02 5,00	6,80 8,22 6,45	9,76 8,36 8,35	7,42 4,79 5,06
Casein	Butter 0,07	0,05 0,16 0,78	0,58 0,99 0,89	0,10 0,62 1,35	0.10 0.09 1.44
		0,24 0,45 2,50	1,76 2,51 2,95	0,43 1,86 2,65	0,44 3,96 2,69

Summe d. festen Bestandtheile . 9,65 | 11,47 | 12,12 | 10,00 | 10,86 | 13,42 | 11,88 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 8,43 | 10,33 | 11,80 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 8,43 | 10,33 | 11,80 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 8,43 | 10,33 | 11,80 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 8,43 | 10,33 | 11,80 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 8,43 | 10,33 | 11,80 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 15,10 | 10,73 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,7

<sup>\*)</sup> Die durch Striche vereinigten Analysen gehen auf die Milch je derselben Kuh, gesammelt au Anfang, in der Mitte und am Ende Juli 1847.

<b>C</b> ,								
Casein					5,56	5,56	7,40	6,78
Milchzuck	er u	. Salz	e		4,54	3,93	4,44	4,55
Butter					0,86	2,57	3,89	3,32
Albumin	•				0,32	0,39	0,65	0,29
Samma d	fac	on Be	eten/		11 28	19.45	16 38	14 94

Da Doyère und Girardin den Nachweis, in der Milch sei normal Albumin als Bestandtheil enthalten, als neu betrachten, so hat Quevenne (1) seine eigenen, bis 1841 zurückgehenden Beobachtungen und Mittheilungen, so wie die anderer Chemiker, über den eiweissartigen Bestandtheil der Milch zusammengestellt.

Joly und Filhol (2) haben die Analyse von Frauenmilch und von Hundemilch mitgetheilt, welche beiden Milcharten unter abnormen Umständen secernirt waren.

<sup>(1)</sup> J. pharm. [8] XXIV, 94. — (2) Compt. rend. XXXVI, 571.

Wildenstein (1) fand in der Asche normaler Frauenmilch (nach Abzug von Kohlensäure und Kohle) 10,73 pC. Chlornatrium, 26,33 Chlorkalium, 21,44 Kali, 18,78 Kalk, 3,87 Magnesia, 19,00 Phosphorsäure, 0,21 phosphors. Eisenpxyd, 2,64 Schwefelsäure und eine Spur Kieselsäure.

Guillot (2) giebt von der milchartigen Flüssigkeit, die durch die Brustdrüsen von Neugeborenen öfters abgesondert wird, an, dieselbe habe die Zusammensetzung der Frauenmilch, reagire neutral oder alkalisch, werde an der Luft sauer, scheide sich zu einem serösen und einem rahmartigen Theil. Schlofsberger (3) fand ein solches Secret deutlich alkalisch reagirend; es zeigte unter dem Mikroscop die normalen Milchkügelchen, bei der Prüfung auf Zucker eine starke Reaction auf diesen Körper, gerann für sich erhitzt nicht, schied aber auf Zusatz von Säuren oder Labdeutliche Flocken aus. Hauff fand darin 96,75 pC. Wasser, 0,82 Fett, 0,05 Asche, 2,83 Casein, Zucker und Extractivstoffe.

Mittheilungen über den Stoffwechsel durch den Harn machte J. Vogel (4). Umfassende Untersuchungen über die Ausscheidung von Harnstoff im Harn stellte Th. Bischoff (5) an, und einige Versuche in derselben Richtung A. G. Siegmund (6); Chassaniol (7) machte Mittheilungen über die Abnahme des Gehalts an Harnstoff im Harn und den zunehmenden Gehalt an demselben im Blut beim gelben Fieber. F. Mosler (8) untersuchte die Aus-

(1) J. pr. Chem. LVIII, 28; Pharm. Centr. 1853, 444. — (2) Compt. rend. XXXVII, 609. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 324. — (4) Vogel, Nasse u. Beneke's Archiv I, 96; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIX, 273. — (5) Der Harnstoff als Maß des Stoffwechsels, Gießen 1853; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 101; Compt. rend. XXXVI, 875; Ann. ch. phys. [3] XLI, 194; Chem. Gaz. 1853, 287; Pharm. J. Trans. XIII, 678; ferner Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 109. — (6) De ureae excretione nonnulla experimentis illustrata (Dissert.), Berol. 1853; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 112. — (7) Compt. rend. XXXVII, 907; Pharm. Centr. 1854, 42. — (8) Beiträge zur Kenntniß der Urinabsonderung u. s. w. (Dissert.), Gießen 1858.

scheidung von Phosphorsäure im Harn im gesunden und im kranken Zustand, und Breed (1) dieselbe bei Kranken. W. Wundt (2) hat Mittheilungen über den Kochsalzehalt des Harns gemacht. Im Harn von Epileptischen fanden Michéa und Reynoso (3) Zucker. A. H. Hassall (4) theilt mit, dass bei krankhaftem Zustand des menschlichen Körpers im Harn häusig Indigo enthalten sei, welcher bei dem Verweilen des Harns an der Lust ihn grün bis blaugrün färbe; er glaubt, dass hier Indigo durch eine Zersetzung des Hämatins oder eines Farbstoffes im Harn, der selbst verändertes Hämatin sei, entstehe.

In dem Harn von Hunden fand Liebig (5) niemals Harnsäure, aber bei längerem Stehen desselben schied sich manchmal eine eigenthümliche, als Kynurensäure bezeichnete Substanz in Form eines feinen, schwer abzufiltrirenden Niederschlages ab. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung dieses Niederschlages in Kalkwasser scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Kynurensäure in sehr feinen farblosen Nadeln, aus concentrirter Lösung als Pulver aus. Die Kynurensäure röthet Lackmus; sie schmilzt in einer Glasröhre erhitzt zu einem braunen Liquidum, welches dann unter Zurücklassung einer Spur Kohle vollständig sublimirt (das Sublimat ist weifs, seidenartig glänzend, krystallinisch, und löst sich leicht in Alkohol, was die ursprüngliche Kynurensäure nicht thut). Die Kynurensäure unterscheidet sich von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in freier Salzsäure; sie löst sich leicht in siedender Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure (in letzterer ohne sichtbare Veränderung); in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung, beim

Harı

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 275. — (2) J. pr. Chem. LIX, 354. — (3) Compt. rend. XXXVI, 230; J. pr. Chem. LVIII, 880. — (4) Phil Mag. [4] VI, 226; Chem. Gaz. 1853, 355; Pharm. J. Trans. XIII, 219; J. pr. Chem. LX, 382; Instit. 1853, 407. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 125; Pharm. Centr. 1854, 128; Chem. Soc. Qu. J. VI, 113; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 488.

värmen wird die Lösung gebräunt und auf Zusatz von Harn. sser wird jetzt ein citrongelber amorpher Niederschlag, ichmal mit Krystallen von unveränderter Säure gemengt, Sie löst sich leicht in ätzenden Alkalien geschieden. in der Wärme in kohlens. Alkalien, Kalk- und Barytser, unter Neutralisation dieser Basen und Bildung stallisirbarer Salze (das Kalksalz bildet sternförmig vergte kurze harte Nadeln, das Barytsalz federfahnenförmig zinigte perlmutterglänzende Blättchen, beide Salze sind Wasser schwer löslich). Eine ammoniakalische Lösung Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen dicken sen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag. aurensäure ist in Alkohol und in Aether unlöslich: scheint wenig oder keinen Stickstoff zu enthalten.

Bence Jones (1) hat Versuche über die Auflösung Harnsteine. Harnsteinen in verdünnten Salzlösungen unter dem Eins eines electrischen Stromes mitgetheilt. Hübener (2) die Analyse eines größtentheils aus kohlens. Kalk beenden Harnsteins veröffentlicht, ohne über den Ursprung selben irgend etwas mitzutheilen.

P. A. Favre (3) hat seine Untersuchungen über den Behweise. weiss vollständiger veröffentlicht; die Endresultate, die erhalten, haben wir schon früher (4) mitgetheilt.

Th. J. Herapath (5) theilt Bestimmungen des Ge- Speichel. s des Speichels an Schweselcvankalium mit, wonach in 00 Theilen desselben (von verschiedenen Personen) 0,08 1,04 Th. Schwefelcyankalium enthalten gewesen wären. Lassaigne (6) fand den Chylus einer Kuh alkalisch, lisirend, schwach rosenroth; nach 24 stündigem Stehen :de derselbe zu einer durchsichtigen Gallerte, die nach Auspressen Fibrin (getrocknet 0,09 pC. des Chylus Für den ganzen Chylus giebt ragend) hinterliefs.

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 99; Phil. Mag. [4] V, 137; Instit. 1853, 160. — Arch. Pharm. [2] LXXIII, 16. — (3) J. pharm. [3] XXIV, 178. — Jahresber. f. 1852, 705. — (5) Chem. Gaz. 1853, 296; J. pr. Chem. 248. - (6) J. chim. méd. [3] IX, 348.

Lassaigne an: 96,40 pC. Wasser, 0,09 Fibrin, 2,80 Albumin, 0,04 Fett, 0,50 Chlornatrium, 0,12 kohlens. Natron nebst phosphors. und schwefels. Salz, 0,05 phosphors. Kalk.

Honig.

Der Honig der mexikanischen Honigameise ist nach. Ch. M. Wetherill (1) eine fast reine Lösung von unkrystallisirbarem Zucker C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>14</sub> (im leeren Raume getrocknet); er reagirt schwach sauer, und die darin enthaltensflüchtige Säure hat mit Ameisensäure die Reaction aussalpeters. Silberoxyd gemein.

Fleischflüssigkeit. Zur Prüfung einer Angabe Moleschott's, dass der Flüssigkeit des Froschsleisches Harnstoff und Oxalsäumenthalten seien, hat Grohé (2) Versuche mit dem Extrades Froschsleisches angestellt. Er fand darin dieselbe Bestandtheile, welche die Untersuchung anderer Fleischarten ergeben hatte, namentlich Albumin, Kreatin und Kreatinin, Alkalien, Phosphorsäure, Milchsäure, aber weder Harnstoff noch Oxalsäure; und er erklärt die Annahme der letzteren Bestandtheile durch Moleschott als auf Verwechslung einiger Verbindungen derselben mit anderen ähnlich krystallisirenden Substanzen beruhend.

Flüssigkeit der Thymusdrüse.

Gorup-Besanez (3) erhielt durch Ausziehen möglichst vom Fett befreiter Thymusdrüsen (vom Kalb) mittelst kalten Wassers eine röthlich gefärbte, durch Fett getrübte, stark sauer reagirende Flüssigkeit, die bei 100° reichliches braunes Eiweißscoagulum abschied; das weingelbe Filtrat gab mit Barytwasser eine reichliche Fällung von phosphors und schwefels. Salz, und die davon getrennte Flüssigkeit bei vorsichtigem Concentriren bei 100° stark gefärbte caseinähnliche Häute. Der bis zu Syrupconsistenz eingedampfte Rückstand gab bei noch so langem Stehen keine

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 72; J. pr. Chem. LVIII, 430; Pharm. Cent. 1853, 288. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 233; im Ausz. Schmids. Jahrb. d. ges. Med. LXXVIII, 277. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 114; Pharm. Centr. 1854, 104; J. pr. Chem. LXII, 102.

Krystalle, und Kreatin, Kreatinin oder Inosinsäure schien Fillesigkeit darin nicht enthalten zu sein. Nach dem Schütteln des syrupförmigen Rückstandes mit Weingeist und ruhigem Stehen der Mischung in hohen Gefässen setzten sich unten ein Syrup und an den Wandungen körnige halbdurchsichtige gelbliche Massen ab. Durch wiederholtes Lösen der letzteren in heißem starkem Weingeist und Ausscheidung beim Erkalten erhielt Gorup eine geringe Menge eines geruchund geschmacklosen schneeweißen Körpers, welcher unter dem Mikroscop seine, sternförmig gruppirte Nadeln zeigte; dieser Körper zeigte basische Eigenschaften und wird von Gorup als Thymin bezeichnet. Das Thymin giebt bei langsamem Erhitzen in einer Glasröhre ein weißes, schmelzbares und wieder krystallinisch erstarrendes Sublimat, und wird später unter Entwickelung eines blausäureähnlichen Geruchs und alkalisch reagirender Dämpfe zersetzt; es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in heißem starkem Weingeist, wenig löslich auch in kochen-1em absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; es löst sich n Kalilauge (ohne Ammoniakentwickelung) und in Ammoaiakflüssigkeit. Auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier zelegt veranlasst es eine schwache Bläuung desselben (seine wässerige Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier nicht). Die wässerige concentrirte Lösung des Thymins giebt mit salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Chlorzink reine Fällung; bei Zusatz von Kali und schwefels. Kupferoxyd erfolgt keine Reduction des Kupferoxyds und Kupferoxydhydrat wird gefällt. - Das Thymin vereinigt sich nit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen. Thymin krystallisirt in Nadeln oder kurzen vierseitigen Prismen, ist in Wasser leicht löslich (in der Lösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor), wird an der Luft allnälig undurchsichtig und scheint dabei etwas Säure zu verlieren; aus der Mischung concentrirter Lösungen von liesem Salz und Platinchlorid scheiden sich sogleich gelbe Körner aus, welche unter dem Mikroscop octaëdrische

Formen zeigen, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol unlöslich sind. Schwefels. Thymin krystallisirt in breiten durchsichtigen sechsseitigen Tafeln, und verwittert gleichfalls an der Luft. In Salpetersäure löst sich das Thymin unter gelber Färbung und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten lange feine Prismen. — Ueber die Zusammensetzung des Thymins hat Gorup noch Nichts Genaueres festgestellt; es ist schwefelfrei.

Gehirn.

Bibra (1) hat von Untersuchungen über das Gehirn einige Resultate mitgetheilt, welche den Wassergehalt (durch Trocknen der Gehirnsubstanz bei 100° bestimmt) und den Fettgehalt (durch Ausziehen der getrockneten Substanz mittelst Aether ermittelt) betreffen.

Im Mittel der Resultate, die an 9 menschlichen Individuen von 19 bis 38 Jahren (A) und an 5 Individuen von 59 bis 86 Jahren (B) erhalten waren, ergab sich der Fettgehalt der einzelnen Theile des Gehirns:

Der durchschnittliche Fettgehalt des Gehirns ergab sich (die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Alter in Jahren; ferner ist die Todesursache angegeben):

```
Mädchen (19) Typhus
Mann (19) Herzfehler
                                             Mann (59) Morbus Bright. 13,01 pC.
                                  11,38 pC.
                                              Mann (65) Marasmus senilis 12,44 *
                                  14,11 "
                                              Mann (79) Altersschwäche 15,32 ,
Mann
         (20) Phtisis pulm, tuberc. 16,40 »
Mann
         (21) Phtisis pulm. tuberc. 12,75 .
                                              Mann (80) Altersschwäche 13,41
Mann
         (23) Phtisis pulm. tuberc. 16,16 »
                                              Mann (86) Altersschwäche 12,42
         (27) durch d. Schwert ger. 13,89 .
Mann
                                                              Im Mittel 18,32 *
Mann
         (33) Säufer, Phtis. p. tub. 15,30 »
         (85) Phtisis pulm. tuberc. 14,77
Weib
Mann
         (36) Caries tuberculosa
                                  15,14 "
                      Im Mittel 14.43 "
```

Allgemeinere Schlussfolgerungen glaubt Bibra aus diesen Resultaten noch nicht ziehen zu können.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 201; im Auss. Pharm. Centr. 1865, 165; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVIII, 273.

## Für Säugethiere fand Bibra den Fettgehalt des Gehirns:

1	Hund	- 1	Fuchs	Katze		Pferd	Schwein	Schaf	Kalb	Reh	Gemse
	I. II.	III.		I. II.	ш.	Design of the	1000-0100	100	17501		10000
dulla oblong.	20,58 *)	18,10	20,00	19,11 *)	17,20	23,32	20,59	18,13	18,95	16,77	17.29
misphären .	11,60	13,18	9,28	11,59	5,56	17,37	11,68	9.43	11,55	10.13	9,84
ebellum u. P. V.	15,08	13,13	11,73	11,95	9,84	17,07	11,87	13,75	12.88	11.08	11,25
ra cerebri	15,16	12,11	16,24	10,25	Spring V	18,51	18,50	16,42	15.24	11.06	9,92
pora striata	15,05	13,28	12,67	? }	9,70	16,22	14,20	12,21	15,25	7,27	8,82
dami nerv. opt.	94,05	11,44	8,72	J	God	16,42	17,56	14,85	17,44	9,41	10.50
sammtgehalt :	16,60 17,24	15,54	13,04	13,30 17,65	10,57	16,47	15,73	14,09	13,84	10,95	11,27
	• • •	35144									

Den Gesammtgehalt an Fett im Gehirn fand Bibra ceine Hausratte = 9,90, für einen Feldhasen = 10,81, für erwachsenes, doch junges Kaninchen = 9,34, für ein lberwachsenes Kaninchen = 8,37 pC.

Er macht aufmerksam darauf, dass beim Menschen e bei den Säugethieren der Medulla oblongata ein größerer ttgehalt zukommt, dass im Allgemeinen bei den Thieren Hemisphären weniger Fett enthalten als beim Menschen, s hinsichtlich des Gesammtgehalts an Fett bei dem Gem des Menschen und dem der höheren Wirbelthiere r wenig Unterschied stattfindet.

Für Vögel fand Bibra den Fettgehalt des Gehirns:

	Falke	Feldhuhn	Gans
Medulia oblong. (Falc	o pygargus 18.02	) 13.83	15,05
Hemisphären	6.21	5.42	6,31
Cerebellum	16,90	7,76	9,78
Corpora quadrigemina	14,20	10,56	10,73
Gesammtochalt	13.83	9.27	10.59

(Co	Nuísheher rvus glandarius)	Graue Eule (Strix aluco)	Haustaube	Gans
Grosses Gehirn	5,57	?	5,16	5,38
Kleines Gehirn	10,08	?	7,15	7,49
Gesammtgehalt	7.82	5,22	6.15	6,43

Bibra folgert, dass die Hemisphären beim Vogelhirne das wenigste Fett enthalten, dass das kleine Gehirn ien größeren Fettgehalt als das große hat, und dass das igelgehirn, wenigstens durchschnittlich, weniger Fett thält, als das des Menschen und der Säugethiere.

Hinsichtlich des Fetts des menschlichen Gehirns theilt bra mit, dass dasselbe außer 20 bis 21 pC. Cerebrinire und 30 bis 33 pC. Cholesterin noch eine Reihe von tten oder setten Säuren sehr verschiedenartiger Natur enthält. Letztere ergaben bei den zum Zweck ihrer Reindarstellung unternommenen Versuchen große Schwierigkeiten; die beiden Hemisphären eines und desselben Gehirns ergaben ziemlich übereinstimmende, Gehirne verschiedener Individuen aber ungleiche Resultate. Unter den fetten Säuren des Gehirns nennt Bibra namentlich eine flüssige, erst unter — 5° erstarrende, die durch essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird; ferner einen schwer schmelzbaren, erst bei 95 bis 100° erweichenden Körper. In den Fetten des Gehirns fand er Glycerin und Ammoniak, und ein, wenn auch geringer Theil der fetten Säuren sei darin ohne

Hinsichtlich des Wassergehalts hat Bibra für die einzelnen Theile nur angegeben, in welcher Reihenfolge der Wassergehalt derselben abnimmt. Wir geben hier nur den Gesammtgehalt an Wasser, den er gefunden:

Mann (59 J.) 75.80 pC.

77,79

Zweifel an Alkalien und Erden gebunden.

Mädchen (19 J.) 76.68 pC.

Ratte 74,25

Schwein 74,77

Madchen	(10 0.) 10,00 pc.	MADE (US U.)	10,00 pc.	
Mann	(20 J.) 74,53 "n	" (65 J.)	76,39 n	
"	(21 J.) 77,99 »	" (79 J.)	75,68 n	
n	(23 J.) 73,25 ·	" (80 <b>J.</b> )	74,58 >	
"	(27 J.) 74,90 »	• (86 J.)	77,63 .	
•	(33 J.) 74,81 •	Im Mittel	76,01 "	
Weib	(36 J.) 75,79 »	1111 1111001	.0,01 "	
Mann	(38 J.) 76,41 »			
Im Mitte	1 75,54 •	<del></del>		
Hund 74,28	Kalb 77,14	Feldhase 74,59	Eule	79,27
Fuchs 74,84	Schaf 77,60	Kaninchen 78,42	Feldhuhn	77,91
Katze 75,95	Reh 79,27	. (jung) 80,00	Taube	81,59
Pferd 73,72	Gemse 78,63	Nuísheher 77,40	Gans	79,63

Um das gegenseitige Verhalten der grauen und der weißen Substanz beurtheilen zu lassen, macht Bibra die Zusammenstellung:

Falke

	Mann von 30 Jahren			Mann	von 59 Jahr	ren
	Graue Sub- stans d. Hemi- sphären		Weifae Sub- stanz der Me- dulla obl.	Graue Sub- stanz d. Hemi- sphären	Weifse Sub- stans d. Hemi- sphären	Weifse Sub- stans der Corp. call.
Fett	6,43	20,43	14,67	5,46	20,39	. 21,18
Wasser	88,57	69,19	71,55	88,22	72,15	63,54
Unlösliches	10,00	10,38	13,78	6,32	7,46	15,28

Nach Bibra enthält die graue Substanz bedeutend weniger Fett und mehr Wasser als die weisse; namentlich

sei in der grauen Substanz nur sehr wenig Cerebrinsäure Geblen. enthalten, während sich die oben erwähnten Fette und fetten Säuren darin vorzugsweise finden. Das Cholesterin sei gleichfalls in etwas größerer Menge in der weißen

als in der grauen Substanz enthalten.

Bei jungen Thieren fand Bibra durchgängig weniger Fett und mehr Wasser im Gehirn, als bei älteren Individuen. In dem Gehirn eines menschlichen Fötus von 10 Wochen waren 1,26 pC. Fett, 85,10 Wasser, 13,64 unlösliche Theile enthalten. In dem Gehirn eines 2 Tage alten Pferdes fand Bibra:

	Medulla oblong.	Cerebellun u. P. V.	cerebri	Hemi- sphären		Thalami serv. opt.	Corpus call.
Fett	13,70	8,55	8,96	8,96	8,96	?	10,05
Wasser	73,67	88,99	80,28	76,44	80,73	89,22	79,50
Unlösliches	18,36	2,46	10,76	14,60	10,31	?	10,45
durchsch	nittlich	9,86	pC. Fett	und	81,26 pC.	Wasser	

Den Phosphorgehalt des Gehirns fand Bibra (durch Verbrennen des Gehirns mit kohlens. und salpeters. Kali) in Procenten:

Mädchen	(19 J.) Typhus	2,53	Katze	1,67	Ratte	1,53		
Mann	(59 J.) Morbus Bright.	.1,68	Gemse	3,40	Nuſsheher	2,60		
•	(65 J.) Marasm. senil.	1,72	Reh	2,29	Eule	1,90		
•	(80 J.) Altersschwäche	1,93	Schaf	2,07	Taube	1,99		
77	(30 J.)Phtis. pulm. tub.	1,88 *)	Kalb	1,82	Gans	2,17		
	Pferd	2,11	Feldhase	2,35	Wasserfrosch	0,26		
	(2 T. alt)	1,93	Kaninchen	2,07	Ringelnatter	0,12		
	Hund`	1,74	🕨 (jung)	1,77	Karpfen	0,05		
e) in der grauen Substanz; 1,54 in der weifsen.								

Schlossberger (1) hat, im Anschluss an die Untersuchungen von Hauff und Walther (2) über den Wasser- und Fettgehalt des Gehirns, die an dem Gehirn eines neugeborenen Kindes erhaltenen Resultate mitgetheilt. Dasselbe enthielt:

	Graue Substanz d. Hemisphären	Corpus callosum	Corpus striatum	Thalamus opticus
Wasser	•	89,6	88,2	87,4
Fett		3,8	4,5	4,4

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm, LXXXVI, 119; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 392; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXVIII, 277. — (2) Jahresber. f. 1852,. 708.

Gehirn.

Er hebt hervor, dass beim Neugeborenen, im Gegensatz zu dem an dem Gehirn von Erwachsenen Gesundenen, die Balkensubstanz eben so wasserreich ist als die graue, auch der Fettgehalt der weißen und der grauen Substans derselbe ist und sich überhaupt im Wasser- und Fettgehalt der einzelnen Gehirntheile nur unerhebliche Differenzen zeigen. — Nachträglich giebt Schlossberger noch an, dass Hauff und Walther im Gehirn des Karpsen 79,7 pC. Wasser und 10,3 Fett, in dem des Weißsisches 82,9 pC. Wasser und 10,0 Fett fanden.

Knochen.

In einem Stück eines Unterkiefers, welcher von der bei Arbeitern in Phosphorzündhölzern-Fabriken nicht seltenen Krankheit befallen war, fand Redwood (1) 46,2 pCphosphors. Kalk und phosphors. Magnesia, 9,8 kohlens. Kalk und 44,0 organische Substanz.

Girardin (2) untersuchte alte Menschenknochen: a gefunden 1847 auf dem alten Begräbnissplatz zu Saint-Pierre d'Épinay bei Dieppe, vielleicht aus dem 7. Jahrhundert; b römische Gebeine, 1844 zu Vernon gefunden; c Knochen, 1847 zusammen mit einer Münze des Tetricus (273) auf dem merovingischen Begräbnissplatz zu Londinières gefunden. Für die bei 100° getrockneten Knochen ergab sich die Zusammensetzung:

						a	ь	c
Stickstoff haltig	e 01	ganis	che	Subst	anz	15,25	10,00	19,89
Basisch-phospi						72,90	74,00	36,60
Phosphors. Ms			•			2,60	1,10	4,28
Phosphors. Th							-	6,44
Kohlens. Kalk						9,25	14,90	19,28
Fluorcalcium						- •		_
Eisenoxyd					.		Spuren .	
Thonerde		•	-	•		Spuren .	! _	14,00
Kieselerde							_	l '
			Sur	nme		100.00	100.00	99,99

F. V. Greene (3) untersuchte die Zusammensetzung verschiedener fossiler Knochen aus der Gegend von Ne-

<sup>(1)</sup> Pharm. J. Trans. XII, 518. — (2) J. pharm. [3] XXIII, \$55; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 94. — (8) Sill, Am. J. [2] XVI, 16.

aska in Nordamerika, A eines Knochens vom Titanoerium. B das Email und C die innere Substanz eines ahns vom Titanotherium, D die Tibia von einem Archäoierium. Er fand die procentische Zusammensetzung:

| Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> | MgO | CaO | CaFl | BaO | NaO | KO | SiO<sub>3</sub> | SO<sub>4</sub> | PO<sub>5</sub> | CO<sub>4</sub> | HO | Subst. | 1,78 | 0,35 | 49,84 | 0,72 | 0,36 | 1,13 | 0,32 | 0,14 | 1,07 | 34,15 | 4,09 | 2,05 | 5,68 | Spur | 0,22 | 51,87 | 0,10 | — | 1,29 | 0,24 | 0,61 | 1,01 | 39,35 | 3, 7 | 0,63 | 2,54 | Spur | 0,63 | 49,82 | 2,90 | — | 0,75 | 0,23 | 0,79 | 1,51 | 36,10 | 2,83 | 2,10 | 2,66 | Spur | 1,14 | 47,05 | 5,09 | 1,13 | 1,57 | 0,28 | 0,26 | 2,20 | 32,96 | 2,27 | 1,97 | 4,09 Summe 101,66 101,02 100,22 100,00

lle diese Knochentheile enthielten auch Spuren von Manin und, ausgenommen B, Spuren von Chlor.

Ferner wurden mitgetheilt (1) folgende Angaben über e Zusammensetzung eines Knochenfragments vom Bein s Oreodon (A) und vom Schulterblatt des Palaeotherium 3), gleichfalls aus der Tertiärformation bei Nebraska.

A		B	•	
2,70	Wasser 2,50	Kalk verb. mit l	Phosphorsäure	34,00
gan. Subst. 2,50	Organ. Subst. 3,20	<b>y y</b> n ]	Kohlensäure	5,35
osphorsäure 36,77	Phosphorsäure 32,00	, , , ]	Flussäure	8,66
hlensäure 3,90	Kohlensäure 4,20	n n n 1	Kieselsäure	0,30
uor 3,20	Fluor 3,40	Magnesia .		0,90
ılk 48,93	Eisenoxyd 4,50	Kiesels. Eisenoxy	d	1,64
eselerde 3.40	Thonerde 0.70	Kieselerde (löslich	in ClH) .	0,30
sen u. Mangan Spur	Manganoxydul 0,80	Verlust .		0,51
Summe 100,50	Natron 2,04		Summe	100,00

Wicke fand in dem Gehäusedeckel der Weinbergs- Behnockenhnecke (Helix pomatia) (2) 5,73 pC. phosphors. Kalk, 1.24 kohlens. Kalk nebst Spuren von Eisenoxyd und phosnors. Magnesia; er vermuthet, dass der phosphors. Kalk przugsweise in den die Flächen des Deckels bedeckenden einen Wärzchen abgelagert sei. - Derselbe fand in einem rochusdeckel (3) 98,72 pC. kohlens. Kalk und 1,28 pC. ganische Substanz neben Spuren von phosphors. Magnesia.

Hinterberger (4) hat Mittheilungen über die Seide

(1) Aus Owen's Geological Survey of Wiskonsin, Jowa and Minnesota Edinb. Phil. J. LV, 109. - (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 224. ber die Zusammensetzung des Gehäuses der Helix pomatia vgl. Jahsber. f. 1852, 706. - (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 225. -) Wien. Acad. Ber. XI, 450; Pharm. Centr. 1853, 876.

Seide.

und die Seidenzucht gemacht, welche hauptsächlich de Gewichtsverhältnisse bei der Entwickelung der Seidenraupe betreffen. Er giebt noch an, das nach Versuchen voWaltenberger beim Kochen des Seidenfaserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin und Leucin entsteht.

Gallensteine.

Planta und Kekulé(1) fanden in Steinen aus der Galenblase eines 60 jährigen Selbstmörders:

							I.	11.	
Trockenver	:lust .	•	•	•	•		4,89	5,02	
In Alkohol lösliche S		G. G.		lester			90,82	90,11	
III WIKOUOI	lognene	Bione	verseifbares F			ett	2,02	1,90	
Rückstand	(in Am	moniak	lösli	ch			0,20	0,5	
	in Am	moniak	unlö	slich			1,35	1,5	
Asche *)	·				•		0,28	0,3	
In Wasser	lösliche	Stoffe					0,79	1 08-	
Verlust				•	•		_	\ \ \( \psi_0 \rightarrow \)	
							100.35	100.00	

\*) Die Asche bestand im Wesentlichen aus kohlens. und phosphors. Kalk, und estehich etwas Eisen und Spuren von Chlornatrium.

Just. Wolff (2) fand in einem Stein aus der Gallenblase eines 29 jährigen, an Tuberculose gestorbenen Mädchens 1,38 Asche, und die andern Bestandtheile bestehend aus 87,22 pC. Cholesterin, 4,75 Wasser, 5,25 in Wasser löslichen Gallenbestandtheilen, 2,78 in Alkohol löslichen Bestandtheilen, Gallenblasenschleim und Gallenschleim.

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 367; Pharm. Centr. 1854, 63.

— (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 38.

## Analytische Chemie.

Mohr (1) hat einige sehr zweckmässige, sowohl die volumetri-Apparate wie die Methode selbst betreffende Verbesserungen im Aligeder volumetrischen Analyse beschrieben. Die Mängel, welche sich bei der bisher allgemein angewendeten Gay-Lussac'schen Bürette fühlbar machten, beseitigt Mohr durch eine Bürette, welche eben so bequem in der Handhabung, als leicht anzufertigen ist (2). Das Massrohr derselben ist eine gerade, möglichst calibrische und in 5tel oder 10tel CC. getheilte Glasröhre, welche unten etwas verengt ist, um ein kleines Stückchen einer vulkanisirten Caoutchoucröhre aufzunehmen, an deren anderem Ende ein Stückchen Glasröhre, das zum Ausfluss dient, eingeschoben ist. Die Caoutchoucröhre kann oberhalb dieser Ausflussröhre durch eine Klammer aus Messingdraht, den Quetschhahn, geschlossen werden. Die Enden dieser Klammer sind nach den entgegengesetzten Seiten unter rechten Winkeln umgebogen und mit Druckplättchen versehen, so dass sich die Klammer durch einen Druck auf diese Enden öffnet und nach Willkür einen Tropfen oder einen ganzen Strahl durchläst. Die Art und Weise des Gebrauchs und der Füllung

Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 129; Dingl. pol. J. CXXXII, 42.
 (2) Eine Abbildung der Vorrichtung Pharm. J. Trans. XIII, 287.
 Ueber Anwendung des Mohr'schen Quetschhahns auf Büretten, Pipetten and Scheidetrichter vgl. Bolley in Schweizer. Gewerbebl., October 1853, 289; Dingl. pol. J. CXXXII, 34. Ueber andere Verbesserungen an Büretten vgl. im Anhang zum Bericht über analytische Chemie bei : Apparate.

volumetri der mit dem Quetschhahn versehenen Messröhre, die an einem Stative senkrecht befestigt ist, so dass man ihr jede beliebige Höhe geben kann, ergiebt sich von selbst. Sie lässt sich für alle Probeflüssigkeiten anwenden, mit Ausnahme des übermangans. Kalis, welches durch das Caoutchouc zersetzt wird.

> Die bei alkalimetrischen Bestimmungen bis jetzt als Probesäure gebräuchliche Schwefelsäure ersetzt Mohr durch die krystallisirte Oxalsäure (C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 HO = 63), deren Wirkung auf das Lackmuspapier fast so intensiv ist, wie die der Schwefelsäure, und welche in ihrer wässerigen Lösung nicht schimmelt. 63 Grm. (1 Aeq.) dieser Säure werden in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 Liter beträgt-Dieser sauren Probeflüssigkeit entspricht eine zweite, alkslische, die aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, dass beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volum der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugefügten Lackmustinctur aus Roth in Blau verwandelt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschließt Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen eine Glasröhre von der Form einer Chlorcalciumröhre gesteckt ist, die jedoch mit einem fein geriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist. Die innere Luft kam sich so mit der äußeren ins Gleichgewicht setzen, ohne dass Kohlensäure hinzutritt.

> Zu einer alkalimetrischen Probe wiegt Mohr von dem geglühten und wasserleeren Alkali 1/10 Aeq. in Grammen ab, also von Soda 5,32 Grm., von Potasche 6,92 Grm. welche im reinen Zustande 100 CC. der Probesäure sättigen würden. Das mit etwas Lackmustinctur versetzte Alkali wird in einem Kölbchen mit Probesäure versetzt, bis das Blau in Violett übergeht; man erhitzt nun zum Sieden und lässt noch mehr Probesäure zusliessen, bis die Farbe voll

kommen zwiebelroth geworden ist, worauf man noch ent-volumetri-sche Analyse schieden übersättigt, bis zu den nächsten vollen 5 oder im Alige-leigen. 10 CC. Durch Kochen, Schütteln und zuletzt Aussaugen mittelst einer Glasröhre wird alle Kohlensäure entfernt. Der um 2 bis 5 CC. überschrittene Sättigungspunkt des Alkali's wird nun genau bestimmt, indem man aus einer in 1/10 CC. getheilten Handpipette Probenatron tropfenweise und unter Umschwenken zusließen lässt, bis die Farbe aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau umschlägt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probenatron werden von den verbrauchten Cubikcentimetern Probesäure abgezogen, der Rest giebt unmittelbar die Procente an reinem kohlens. Alkali. Bei kohlensäurefreien Alkalien oder Oxyden kann man direct mit der Säure bis zum Rothwerden der Lackmustinctur gehen. Zinkoxyd, gebrannter Kalk, Magnesia, Kalk- und Baryt-Wasser lassen sich rasch und mit großer Schärfe quantitativ bestimmen. Um den Ammoniakgehalt eines Salzes zu titriren, destillirt man dasselbe mit Wasser und etwas Aetzkalk in 200 bis 300 CC. der mit etwas Lackmustinctur rothgefärbten Probesäure und titrirt den nicht gesättigten Theil der letzteren mit Probenatron (vgl. auch Boussing ault's Verfahren S. 657 ff.). Das Verfahren bei acidimetrischen Proben bedarf keiner weiteren Erläuterung. Auch in zusammengesetzten Aethern, z. B. Essigäther, die man in einem verschliefsbaren Glas mit einem bestimmten Volum Probenatron zerlegt, lässt sich in dieser Weise der Säuregehalt und somit die Reinheit ermitteln. Statt des Probenatrons lässt sich auch eine Auflösung von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak anwenden, die man auf die Probesäure titrirt hat. Sättigungspunkt erkennt man an der bleibenden Trübung, die man bei einem untergelegten schwarzen Papier auf einen Tropfen genau sehen kann.

Bunsen (1) hat die volumetrische Analyse mit einer

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 265; Pharm. Centr. 1853, 545; Ann. ch. phys. [3] XLI, 339.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit bereichert. Das Princip, welches derselben zu Grunde liegt, läuft einfach darauf hinaus, dass man eine den zu bestimmenden Stoffen äquivalente Menge Jod aus einer Lösung von Jodkalium ausscheidet und dieses mittelst schwessiger Säure titrirt. Die Ausscheidung des Jods aus der Jodkaliumlösung geschieht dadurch, dass man aus der zu untersuchenden Substanz mittelst Salzsäure Chlor entwickelt und dieses in die Jodkaliumlösung leitet, wobei jedes Aequivalent Chlor ein Aequivalent Jod frei macht. Die Methode ist demnach auf alle die Körper anwendbar, in welchen wenigstens Ein Bestandtheil mit Salzsäure behandelt Chlor entwickelt.

Um das ausgeschiedene Jod volumetrisch mittelst schwefliger Säure zu bestimmen, bedarf man einer genau titrirten Lösung von Jod in Jodkalium und einer Lösung von schwefliger Säure, welche auf 10000 Th. Wasser höchstens 3 bis 4 Th. schwefliger Säure enthält. Außerdem ist eine wässerige Jodkaliumlösung, auf 10 CC. etwa 1 Grm. Salz enthaltend, erforderlich. Dieselbe darf sich auf Zusatz von reiner Salzsäure nicht färben. Ferner eine sehr verdünnte wässerige, am besten jedesmal frisch bereitete klare Lösung von Stärke, die nicht mit Alkohol versetzt sein darf.

Zur Bereitung der Jodprobelösung trocknet man möglichst reines Jod bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium, wiegt g Grm. davon zwischen Uhrgläsern ab und löst in einem Litermaß die abgewogene Menge durch concentrirte Jodkaliumlösung auf. Faßst ein Bürettengrad wie gewöhnlich 0,5 CC., so verdünnt man die erhaltene Lösung mit so viel Wasser, daß deren Volum groten CC. beträgt-Jeder Bürettengrad enthält dann 0,0025 Grm. des angewendeten Jods. Da das im Handel vorkommende Jod, selbst das reinste, Spuren von Chlor enthält, so ist es nothwendig dasselbe vorher zu bestimmen. Dieß geschieht, indem man eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter

hwefliger Säure löst, mit Silbersolution fällt und das vor Volumetrim Abfiltriren mit Salpetersäure digerirte Jod- und Chlor- im Allgeber dem Gewicht nach ermittelt, oder einfacher, man bemmt den wahren Gehalt an reinem Jod durch die unten schriebene volumetrische Analyse des sauren chroms. Das Ablesen an der Bürette, deren Grade 0,5 CC. sen, geschieht bei dieser vollkommen haltbaren Jodrung zur Vermeidung der Parallaxe so, dass man das ischen Daumen und Zeigefinger beweglich gehaltene Inument vertical herabhängen lässt. Man fasst dabei die tere Wölbung des Flüssigkeitsmeniscus ins Auge, sobald eser mit einer entfernten Horizontallinie coïncidirt. Vergert man das Ablesen so lange, bis das Flüssigkeitsreau constant ist, so kann man bis auf 1/10 Grad genau lesen.

Von der verdünnten schwefligen Säure bereitet man eckmässig 20 bis 30 Liter auf einmal, damit die durch n Luftzutritt bewirkte Aenderung im Säuregehalt wähad der Dauer eines Versuchs verschwindend klein bleibt. n der Säure die richtige Verdünnung zu geben, versetzt an 20 bis 30 Liter Wasser mit einer kleinen Massflasche Il concentrirter schwefliger Säure, misst von der durchschüttelten Flüssigkeit 100 Bürettengrade ab und prüft s Abgemessene nach Zusatz von etwas klarer Stärkelösung it der Jodprobelösung. Sind von dieser z Grade zur Zerörung der Säure nöthig, so mischt man, da die in einem irettengrad enthaltene Menge Jod = 0,0025 Grm. ist, noch der kleinen Massflaschen der concentrirten schwesligen iure zu dem ganzen Vorrath der verdünnten Säure. Dielbe enthält dann annähernd 0,03 pC. schweflige Säure. it einer Säure, welche mehr als 0,04 pC. enthält, fallen e volumetrischen Bestimmungen nicht mehr constant aus.

Die einzelnen Anwendungen der volumetrischen Meode sind nun die folgenden:

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

1. Jodbestimmung. Man löst die gewogene Jodprobe i der Jodkaliumflüssigkeit (auf 0,1 Grm. Jod 4 bis 5 CC Jodkaliumlösung) und fügt der braunen Flüssigkeit so viel in einem Stöpselcylinder abgemessene Masse der schwestige. sauren Normalflüssigkeit zu, dass die braune Farbe voll. kommen verschwindet, wobei man die an den Wänden des Stöpselcylinders adhärirende Säure jedesmal mit destillirtem Wasser in das Becherglas nachspült, das Messgefäs aber vor jeder neuen Füllung mit der schwefligs. Normalflüssigkeit wieder ausschwenkt. Um nun die Jodmenge x zu finden, welche zur theilweisen Zerstörung der im Ueberschuss angewendeten schwesligen Säure gedient hat, ermittelt man die Jodmenge, welche erforderlich ist, um die noch vorhandene schweslige Säure zu zerstören. Nach Zusatz von 3 bis 4 CC. der sehr verdünnten klaren Stärkelösung tröpfelt man die Jodprobelösung ein. Waren bis zum Eintritt der Bläuung t, Bürettengrade erforderlich und sind in einem Bürettengrad a Jod enthalten, so beträgt die zu Zerstörung der zugesetzten n Mass schwefliger Säure nöthige Jodmenge x + a t,. Ermittelt man ferner mit der Bürette die Jodmenge at, welche zur Zerstörung von 1 Mass schwefliger Säure nöthig ist, so ergiebt sich die Gleichung x + at, = nat und daraus x = a (nt - t<sub>i</sub>). Wog mithin die angewandte Jodprobe A, so ist der Jodgehalt derselben in Procenten ausgedrückt x,  $=\frac{100 \text{ a}}{4}$  (nt - t,). Setzt man  $\frac{100 \text{ a}}{A}$  = 1, d. h. wiegt man zur Probe genau das Gewicht 100 a ab, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen nt-4 den Jodgehalt der Probe in Procenten an.

2. Chlor. Das Chlor zersetzt die Jodkaliumlösung schon in der Kälte augenblicklich und vollständig, unter Abscheidung von 1 Aeq. Jod. Bestimmt man dieses volumetrisch, wie eben angegeben, so erhält man die gesuchte Chlormenge x aus der Gleichung  $x = \frac{Cl}{J}$  a (nt — t,), oder in Procenten, wenn die Menge A zum Versuch genommen wurde,

x = \frac{100 \text{ Cl}}{AJ} \text{ a (nt - t,)}. Indem Bunsen eine Röhre von volumetrisch habigebekanntem Inhalt bei bekannter Temperatur und Barometerstand mit reinem Chlor füllte, dieses sodann durch Jodkalium absorbiren liess und das abgeschiedene Jod volumetrisch bestimmte, erhielt er hieraus für das specifische Gewicht des Chlors die Zahl 2,4482 (berechnet 2,4489), was die außerordentliche Genauigkeit des Verfahrens erweist.

- 3. Brom. Eine Lösung von Brom wird in derselben Weise wie Chlor bestimmt. Zur Berechnung dient die Formel:  $x = \frac{100 \text{ Br}}{\text{AJ}}$  a (nt t<sub>r</sub>).
- 4. Chlor und Brom. Zur Prüfung des Broms auf einen Chlorgehalt genügt es, eine scharf getrocknete Menge A desselben in Jodkaliumflüssigkeit zu lösen und das dadurch abgeschiedene Jod a (nt t,) zu ermitteln. Die der Berechnung zu Grunde liegenden Bedingungsgleichungen, in welchen Chlor mit y und Brom mit x bezeichnet ist, sind: x + y = A;  $\frac{J}{Br} x + \frac{J}{Cl} y = a$  (nt t,), woraus sich ergiebt:

$$y = \frac{a(n t - t_i) - \frac{J}{Br} A}{\frac{J}{Cl} - \frac{J}{Br}}.$$

5. Chlor und Jod. Ist ein Gemenge oder eine Verbindung von x Chlor und y Jod zu bestimmen (bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Chlorverbindung, welches der in der Praxis am häufigsten vorkommende Fall ist), so mist man zwei gleich große Maße der diese Körper enthaltenden Flüssigkeiten ab. In dem einen Maß bestimmt man das Jod als Jodpalladium, in dem anderen ermittelt man volumetrisch die Jodmenge a  $(nt-t_r)$ , welche dem darin enthaltenen Chlor und Jod zusammengenommen äquivalent ist. Nennt man das durch Glühen des Jodpalladiums erhaltene Palladium  $\pi$ , so hat man die Bedingungsgleichung:  $\frac{J}{Pd}\pi = y$ , woraus sich ergiebt :  $x = \frac{Cl}{J}a$   $(nt-t_r) - \frac{Cl}{Pd}\pi$ . Sind keine anderen Chlorverbindungen vorhanden, so be-

volumetri- stimmt man in dem einen, durch schweflige Säure entsche Analyse
im Alige- färbten, Mass der Lösung das Brom und Jod zusammen
genommen durch Fällung mit Silbersolution.

6. Chlorigsaure und unterchlorigsaure Salze. — Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkaliumflüssigkeit und fügt Salzsäure zu, bis zur schwach sauren Reaction. Aus der in der Lösung abgeschiedenen Jodmenge a $(nt-t_i)$ , welche man volumetrisch bestimmt, ergiebt sich das Gewicht der chlorigen Säure x oder der unterchlorigen Säure x, aus den nachstehenden Gleichungen, worin A = dem Gewicht des angewandten Salzes:

$$x = \frac{100 \text{ Cl}}{4 \text{ JA}} a(n t - t_i);$$
  $x_i = \frac{100 \text{ Cl}}{2 \text{ JA}} a(n t - t_i).$ 

Wendet man bei der technischen Prüfung des Chlorkalks, wozu sich die Methode vortrefflich eignet, so viel von einer Lösung desselben an, als dem Gewichte von  $\frac{100 \text{ Cl}}{J}$  a trockenem Chlorkalk entspricht, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen (nt - t,) die Bleichkraft des Products unmittebar in Chlorprocenten an.

7. Schwestige Säure und Schwestelwasserstoff. — Diese beiden Körper lassen sich nur dann mit Genauigkeit durch Jod bestimmen, wenn ihre Menge in einer wässerigen Lösung 0,04 pC. nicht übersteigt. Eine concentrirtere Säure verdünnt man desshalb in einem graduirten Massgesäs so weit mit ausgekochtem, bei Lustabschlus erkaltetem Wasser, bis sie bei dem Gesammtvolumen P die gesorderte Concentration erlangt hat. Von diesem werden p Volumtheise mit Stärkelösung versetzt und die zu ihrer Zerstörung nöthige Jodmenge at volumetrisch bestimmt. Die im Volk P enthaltene Säure ist dann bei schwessiger Säure aus aus eine Passer.

bei Schwefelwasserstoff  $x_i = \frac{P}{P} \frac{H}{A} a t$ 

8. Chromsaure Salze. Ein chroms. Salz entwickelt beim Kochen mit einem Ueberschufs an rauchender Salssium auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor, und diese machen is

einer Jodkaliumlösung eine gleiche Anzahl Jodatome frei. Volumetri-Ermittelt man die aus einer gewogenen Menge chroms. **Kali's** erhaltene Jodmenge  $a(nt-t_i)$ , so ergiebt sich die in A enthaltene Chromsäure x in Procenten aus der Gleichung:  $x = \frac{200 \text{ Cr}}{\text{A 3 J}}$  a (nt-t,). -- Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt 0,2 bis 0,4 Grm. des Salzes in ein 30 bis 40 CC. haltendes Kölbchen, füllt dasselbe zu 3/3 mit rauchender Salzsäure und leitet das durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen entwickelte Chlor (mittelst eines Rohrs, das mit dem Kölbchen durch eine vulkanisirte Caoutchoucröhre ohne Ligatur verbunden ist) in eine etwa 160 CC. fassende, mit Jodkaliumlösung gefüllte, umgekehrte Retorte, deren Hals zur Aufnahme emporgedrückter Flüssigkeit bauchig erweitert ist. In die Mündung des Gasleitungsrohrs steckt man ein Glaskügelchen mit zugeschmolzenem Stiel als Ventil. Nach beendigter Chlorentwickelung entleert man den Inhalt der Retorte in ein Becherglas, und bestimmt das ausgeschiedene Jod a(nt-t,) auf die oben angegebene Weise. Wendet man durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes, völlig wasserfreies saures chroms.

Kali an, so erhält man aus der Gleichung a =  $\frac{8 \text{ J A}}{(\mathring{\mathbb{K}} + 2 \text{ Cr}) (n t - t_i)}$ die Menge reinen Jods, welche dem in einem Bürettengrad enthaltehen unreinen Jod entspricht.

Chlorsaure Salze. — Bei der Einwirkung von erwärmter concentrirter Salzsäure auf chlors. Salze werden unf 1 Aeg. Chlorsäure stets 6 Aeg. Jod abgeschieden. Wird dese Jodmenge volumetrisch bestimmt, so erhält man die in A angewandtem chlors. Salz enthaltene Chlorsäure x in Procenten  $x = \frac{100 \text{ Cl}}{\text{A 6 J}} \text{ a (nt - t,)}.$ 

Jodsäure (welche für je 1 Aeq. JOs 4 Aeq. Chlor liefert), Vanadinsäure, Selentäure, Mangansäure, Estin-Mure, Ozon u. s. w. lassen sich in ähnlicher Weise volumetrisch bestimmen.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

- 10. Superoxyde des Mangans, Bleis, Nickels, Kobalta Zur Ermittelung des Procentgehalts an Mangansuper oxyd x in einer Braunsteinprobe A dient die Forma  $x = \frac{100 \text{ Min}}{\text{A J}}$  a (n t t,). Der Versuch wird genau ausgeführt, wie bei der Analyse der chroms. Salze beschrieben ist (1).
- 11. Ceroxyd und Lanthanoxyd. Man scheidet beid Oxyde als oxals. Salze ab, löst diese in concentrirter Schwefelsäure auf und fällt mit Kalihydrat. Die erhaltenen Oxydulhydrate werden in concentrirter Aetzkalilösung susperdirt, mit einem Strom Chlorgas behandelt und dann sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag (welcher nach einem Versuch von Kjerulf, aus welchem auch das S. 340 an-
- (1) Aus Versuchen, welche G. Krieger (Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 472; Chem. Gaz. 1853, 450) unter Bunsen's Leitung angestellt hat, geht hervor, dass das Manganoxydoxydul, wenn es mit Eisenoxyd, mit Thonerde oder mit Beryllerde, oder überhaupt mit Metalloxyden von der Formel M.O. geglüht wird, in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet; ist das damit geglühte Oxyd eine stärkere Basis, wie Kupfer-, Blei-, Cadmium-, Wismuth-, Zinkoxyd, Magnesia, Baryt, Strontian oder Kalk, so geht das Manganoxydoxydul hierbei in Manganoxyd über, indem das damit geglühte fremde Oxyd an die Stelle des Manganoxyduls tritt. Will man nun ein Oxyd des Mangans, welchem nur Eisenoxyd oder Thonerde beigemengt ist, nach dem Glühen an der Luft volumetrisch bestimmen, so hat man die erhaltenen Zahlenwerthe in der Formel :  $x = \frac{a(nt-t_i) \text{ Mn}_1O_4}{J}$ substituiren, wo man die Menge des Manganoxydoxyduls erhält; ist aber eins der anderen oben erwähnten Oxyde und auch in genügender Menge vorhanden, so wird der Versuch in derselben Weise, die Berechnung aber nach der Formel :  $x = \frac{a(nt-t_i) \cdot Mn_iO_i}{J}$  ausgeführt. Kennt man nicht die Menge der vorhandenen anderen stärkeren Base, so löst man eine gewogene Probe P mit einer die Hälfte ihres Gewichts betragenden Menge Zinkoxyd (N) auf, fällt mit kohlens. Natron, bestimmt die Menge des Niederschlags nach längerem Glühen desselben an der Luft usd wendet von diesem Niederschlag das Gewicht p zur Prüfung an. Der Procentgehalt an Manganoxyd in der Probe P ergiebt sich dann aus der Formel:  $x = \frac{100 \text{ N}}{Pp} \times \frac{a (n t - t_i) Mn_i O_i}{J}$

geführte Atomgewicht des Cers berechnet ist, das Cer in volumetelder Form von Ceroxydoxydul, CeO, Ce2O3, enthält) wird im Allge noch feucht im Kölbchen mit rauchender Salzsäure übergossen; die braune Lösung entwickelt beim Erhitzen auf 1 Aeq. Ceroxyduloxyd 1 Aeq. Chlor, welches 1 Aeq. Jod abscheidet.

12. Substanzen, welche durch Chlor leicht höher oxydirt Sie werden mit rauchender Salzsäure und einer gewogenen Menge reinen zweifach-chroms. Kali's p erhitzt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung geleitet, worin man das dadurch abgeschiedene Jod wie gewöhnlich bestimmt. Die gefundene Menge desselben a(nt-t) ist gleich der dem angewandten chroms. Kali äquivalenten Jodmenge  $\frac{p \ 3 \ J}{\dot{K} \ C\overline{r}_{s}}$ , weniger der dem angewandten Oxydul äquivalenten Jodmenge. Aus dem so erhaltenen Jodäquivalent der gesuchten Substanz lässt sich dann das Gewicht der Substanz selbst leicht berechnen. Um in dieser Weise Eisenoxydul für sich oder neben Eisenoxyd zu bestimmen, füllt Bunsen zunächst das Destillirkölbehen zu 3/3 mit rauchender Salzsäure und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure mittelst einiger in die Säure geworfenen Körnchen kohlens. Natrons. Die in offenen weiten Glasröhrchen abgewogenen Proben von chroms. Kali nebst der zu untersuchenden Substanz werden sodann zugefügt und wie beim chroms. Kali angegeben verfahren. Um metallisches Eisen oder Eisenoxyd zu bestimmen, werden diese im Kölbchen in Salzsäure gelöst, und bei Luftabschlufs (wozu eine von Bunsen beschriebene und a. a. O. abgebildete Glasröhre dient, die auf das Kölbchen gesteckt wird) die völlige Reduction durch eine an einen Platindraht gegossene Zinkkugel bewirkt. — Auch zur Ermittelung der arsenigen Säure ist dieses Verfahren von Bunsen angewendet worden.

W. Hempel (1) benutzt das Verhalten der Oxalsaure

<sup>(1)</sup> Mém. sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées Lausanne 1853.

- 3

volumetri zu einer Auflösung von übermangans. Kali (welches erstere unter Zerstörung der Farbe zu Kohlensäure oxydirt) zur volumetrischen Bestimmung einer Anzahl von Substanzen, insbesondere des Kalks, des Golds, Mangans, Quecksilbers, Blei's, des Chromoxyds und der Chromsäure, sowie des Chlors. Er wendet eine Auflösung an, die in 1000 CC. 3,15 Grm. Oxalsäure (C2O3, 3 HO) enthält, und eine Lösung von übermangans. Kali, die mit Oxalsäure so titrirt ist, dals sie das gleiche Volum der obigen Lösung nahezu entfärbt. Zur Beschleunigung der Reaction und zur Verhinderung der Bildung von oxals. Manganoxydul fügt man etwas verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure zu. Will man Oxalsäure in einer Lösung bestimmen, welche noch andere, auf übermangans. Kali wirkende Substanzen enthält, so fällt man mit Chlorcalcium und Ammoniak, löst sodann den oxals. Kalk in verdünnter Salpetersäure und titrirt nun mit der Chamäleonlösung.

> Zur volumetrischen Bestimmung des Kalks fällt man denselben mit Oxalsäure und verfährt mit dem gewaschenen: Niederschlag wie eben angegeben, oder aber man ermittelt im Filtrat den Ueberschuss der zugefügten Oxalsäure. Zur Ermittelung von Kalk (und Phosphorsäure) im Harn versetzt man etwa 100 CC. des letzteren mit Ammoniak, löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure. filk sodann mit oxals. Kali und verfährt mit dem oxals. Kalk wie oben. Freie oder mit einem Alkali verbundene Phosphorsäure fällt man mit Chlorcalcium und Ammoniak, läst den Niederschlag in Essigsäure und fällt sodann mit der titrirten Oxalsäure, deren Ueberschufs man volumetrisch ermittelt. Hempel nimmt hierbei an, dass der gesällte phosphors. Kalk 3 CaO, POs sei. - Zur Bestimmung vol. Gold versetzt man die (kein freies Chlor enthaltende) Lösung mit einem Ueberschuss der Oxalsäure-Lösung und ermittelt sodann, nach dem Abfiltriren des in gelinder Wärme abgeschiedenen Golds, volumetrisch die unzersetzte Oxalsäure

im Filtrat (1 CC. der normalen Oxalsäurelösung = 0,003283 volumetri-Grm. Gold).

Zur Bestimmung von Mangan fällt man dasselbe aus seiner (eisenfreien) Lösung mit unterchlorigs. Natron als Superoxyd, und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und einem Ueberschufs der titrirten Oxalsäurelösung; die nicht zersetzte Oxalsäure wird sodann volumetrisch ermittelt. Von käuflichem Braunstein digerirt man 0,218 Grm. als sehr feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und 100 CC. Oxalsäurelösung bis zur völligen Zersetzung; die überschüssige Oxalsäure wird sodann wie oben bestimmt. — Um in einer Quecksilberchloridlösung die Menge des Metalls zu erfahren, schlägt Hempel vor, dieselbe mit einem Ueberschuss von oxals. Ammoniak oder von Oxalsäure dem Sonnenlicht auszusetzen, wo nach einer Stunde alles Quecksilber als Chlorür ausgefällt sei (2 HgCl  $+ C_2O_2$ ,  $HO = Hg_2Cl + 2CO_2 + HCl$ ). Aus der Differenz der zersetzten und der noch vorhandenen Oxalsäure berechnet man die Menge des Metalls.

Die Bestimmung des Blei's geschieht, ähnlich der des Kalks, durch Fällung mit einem Ueberschufs von Oxalsäure und Ammoniak und Titrirung der Oxalsäure entweder im gefällten Salz, oder des Ueberschusses im Filtrat. Titrirung der Chromverbindungen werden dieselben zuerst durch Schmelzen mit chlors. Kali und Aetzkali in chroms. Salz verwandelt, sodann die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit tiberschüssiger Oxalsäure erwärmt (2 CrO<sub>3</sub>  $+3C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6CO_2$ ) und der Ueberschufs der letzteren mit übermangans. Kali volumetrisch ermittelt. Die Bestimmung des Chlors beruht auf der Umwandlung der Oxalsäure durch dasselbe in Kohlensäure; nach deren Vollendung ermittelt man den Ueberschuss der Säure. - Allen diesen Angaben Hempel's fehlen noch die experimentellen Belege, welche allein entscheiden können, ob alle oder nur einzelne dieser volumetrischen Bestimmungsweisen als Methoden in der Praxis Eingang finden werden.

Anwendung

...

Ueber die analytische Anwendung des Chlors ist eine des Chlors in der Analyse. Arbeit von Rivot, Beudant und Daguin erschienen (l), über welche Pelouze der franz. Academie der Wissenschaften berichtet hat (2). In der sehr weitläufig abgefasten Abhandlung versuchen die Verfasser die im Allgemeinen bekannte Wirkungsweise des Chlors auf Metalloxyde und andere Körper und zwar auf nassem Wege, entweder bei Gegenwart eines Alkali's oder in saurer Lösung' zur Trennung von Oxyden oder zur Ueberführung in leicht bestimmbare Verbindungen anwendbar zu machen. Nachstehend ist das Wesentlichste der beschriebenen Beobachtungen mitgetheilt.

> Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von ätzendem Alkali. - In einer heißen und nicht zu wenig ätzendes Alkali enthaltenden Flüssigkeit wird Schwefelblei und selbst feingepulverter Bleiglanz rasch (bei 2 Grm. Substanz in 1/2 Stunde) dnrch eingeleitetes Chlor in unlösliches Bleihyperoxyd und in schwefels. Alkali verwandelt. Das Bleihyperoxyd sei, nach dem Trockneń bei 100°, als solches zu wägen. Enthält ein Bleiglanz Gangart, so trennt man diese von dem Hyperoxyd durch Behandeln des letzteren mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Oxyd und zwar ohne Chlorentwickelung löst. - Bleioxyd und kohlens. Bleioxyd werden aus der auf 40 bis 50° erwärmten alkalischen Lösung durch Chlor als Hyperoxyd gefällt; in der Kälte löst sich aber, wenn ein genügender Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, der anfangs entstehende gelbliche Niederschlag zu einer grünlichen, an der Luft ziegelroth werdenden Flüssigkeit wieder auf, welche das Blei als Hyperoxyd mit dem Alkali verbunden enthält.

> In viel Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd wird, wie schon aus Fremy's Versuchen bekannt ist, bei 30 bis 40° leicht

<sup>(1)</sup> Ann. min. [5] IV, 221; im Ausz. Compt. rend. XXXVII, 126; J. pharm. [3] XXIV, 169. — (2) Compt. rend. XXXVII, 835; Instit. 1853, 422; J. pr. Chem. LXI, 180; Pharm. Centr. 1854, 40; Chem. Gss. 1854, 56.

in Eisensäure übergeführt; unter 0° findet diess nicht statt Anwendung und bei Gegenwart von Quarz oder anderen fein vertheilten der Analyse. Körpern selbst nicht bei 40 bis 50°. Gefälltes Schwefeleisen wird in alkalischer Lösung durch Chlor rasch zersetzt, indem der Schwefel in Schwefelsäure übergeht; das Eisen verwandelt sich erst nach vollkommener Oxydation des Schwefels in Eisensäure. Schwefelkies wird nur dann vollkommen zersetzt, wenn man denselben höchst fein vertheilt vorher mit starker Kalilauge 12 Stunden lang digerirt; enthält das Mineral Quarz, so entwickelt sich beim Einleiten des Chlors Sauerstoff, ohne Bildung von Eisensäure.

Die Oxyde des Mangans (die natürlichen langsam, die künstlichen rascher) werden durch Chlor in alkalischer Lösung bei mässiger Concentration und bei 40 bis 50° in Uebermangansäure verwandelt; unter 0º entsteht Manganoxyd, welches sich, wenn die Temperatur zunimmt, mit grüner Färbung löst. Bei 40 bis 50° liefern die mit Quarz, Kupfer- oder Kobaltoxyd gemengten Manganoxyde nur sehr schwierig Uebermangansäure.

- Schapefelzink wird in heißer Kalilauge rasch von Chlor angegriffen; der Schwefel geht in Schwefelsäure über, das gebildete Zinkoxyd löst sich oder bleibt ungelöst, je nach der Menge des Chlors. Zur Analyse eines blei- und eisenhaltigen Zinkerzes benutzen die Verfasser dieses Verhalten in folgender Weise. 3 Grm. des fein geriebenen Minerals werden einige Stunden mit heißer concentrirter Kalilauge digerirt, sodann Chlor eingeleitet bis aller Schwefel verschwunden ist und die Flüssigkeit schwach nach Chlor Man filtrirt sodann und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure. Die Oxyde werden auf dem Filter mit kalter verdünnter Salzsäure gelöst, Blei (und etwas Zink) mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das zinkhaltige Schwefelblei wird in heißer Kalilauge vertheilt, durch Einleiten von Chlor in Hyperoxyd verwandelt und demselben nach mehrmaligem Waschen durch Decantiren das Zinkoxyd mittelst Essigsäure entzogen. Eisen und Zink werden nach ihrer

Anwendeng Verwandlung in Oxyde nach dem von H. Sainte-Claireder Analyse. De ville (1) angegebenen Verfahren getrennt.

> Natürliche Schwefelverbindungen des Kupfers, in sehr fein vertheiltem Zustand, werden in heißer Kalilauge leicht von Chlor angegriffen; Schwefel, Antimon, Arsen lösen sich als Säuren auf, Kupfer und Eisen bleiben als Oxyde ungelöst. Mineralien, welche Nickel (Kobalt), Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten, werden in folgender Weise analysirt: Man behandelt sie mit Königswasser bis zur Lösung der Metalle, übersättigt dann mit Kali, von dem man einen starken Ueberschuss zufügt, digerirt einige Stunden bei 30 bis 40°, und leitet dann 1 bis 11/2 Stunden (auf 3 bis 4 Grm. Substanz) Chlor mit der Vorsicht ein, dass das Alkali stets im Ueberschuss bleibt, sofern sich andernfalls ein Theil der Antimonsäure abscheidet: Die gefällten Oxyde des Eisens, Nickels (Kobalts) und Kupfers sind frei von Schwefel, Arsen und Antimon, welche als Säuren mit dem Alkali verbunden sind. Ein Bleigehalt stört hierbei nicht, wohl aber die Gegenwart des Zinks, das nur bei Chlorüberschuss ausgefällt wird. - Phosphorsäure kann, wie Arsen und Antimon, von solchen Metallen, die, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Blei, unlösliche Oxyde bilden, getrennt werden. - Schwefel, im freien Zustande, an Metalle gebunden oder als Bestandtheil organischer Materien, wird in alkalischer Lösung durch Chlor leicht in Schwefelsäure übergeführt und als solche bestimmbar. Vulcanisirtes Caoutchouc, welches öfters Bleiweis und Zinkoxyd enthält, behandelt man zuerst längere Zeit mit kochender Salpetersäure, wodurch es fein zertheilt wird, übersättigt mit Kali und leitet Chlor ein. Zink- und Bleioxyd, nebs einer weißen harzartigen Materie setzen sich ab, während der Schwefel vollkommen oxydirt wird; durch Essigsäure lassen sich die gefällten Oxyde von der harzartigen Materie trennen.

<sup>(1)</sup> In der S. 676 angef. Abhandl.

Emwirkung des Chlors bei Gegenwart von essigsaurem Al- Anwei uh und freier Essigsäure. Unter diesen Bedingungen wirkt der Analyse. 18 Chlor weniger kräftig oxydirend, als in alkalischer ösung. Freier, wie an Metalle gebundener Schwefel wird ır sehr langsam oxydirt: Metalle, die keine Hyperoxyde lden, bleiben in der Essigsäure gelöst, Mangan und Blei innen dagegen leicht auf diese Art von anderen Metallen strennt werden. Man versetzt die Lösung mit einer geissen Menge essigs. Natrons, erwärmt auf 50 bis 60° und itet Chlor ein, bis das Hyperoxyd sich abgeschieden hat; ıthält die Lösung Eisen oder Kobalt, so ist indessen die theidung auf diesem Wege nur unvollkommen.

Rivot, Beudant, Daguin und Bouquet (1) haben Analytische e in der École des mines gebräuchlichen analytischen Meoden und Trennungsweisen verschiedener Metalloxyde isführlich beschrieben. Mehrere der von diesen Chemiarn mitgetheilten Methoden sind schon länger bekannt, der weichen doch nur wenig von bekannten ab; für andere mitzen wir bessere, wie sich aus dem nachstehenden Ausig ergeben wird.

Approximative Trenneng des Eisenoxyds von alkalischen rden wird versucht mittelst Ammoniak; das gefällte Oxyd ird nach starkem Glühen mit sehr verdünnter Essigsäure hindelt, welche die mitgefällten alkalischen Erden größitheils ausziehen soll. Der mögliche Fehler soll nicht pC, der Eisenmenge überschreiten. – Zur genaueren zheidung wird der durch Ammoniak erhaltene, ausgewahene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, nach usatz von Salmiak Schwefelwasserstoff eingeleitet und soin durch Ammoniak das Eisen als Schwefelmetall ausställt, das auf bekannte Weise in Oxyd verwandelt wird. Die Ausfallung des Eisenoxyds in der Siedhitze aus ner möglichst neutralen Lösung scheint den Verfassern anz unbekannt zu sein.

<sup>(1)</sup> Ann. min. [5] II, 521.

Analytische Kerhoden der Ecolo des mines.

Die Trennung der Thonerde von alkalischen Erden geschieht nach dem von H. Sainte-Claire-Deville (1) angegebenen Verfahren mittelst salpeters. Ammoniak, welchalb wir hier darauf verweisen. — Für die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde wird keines anderen Verfahrens erwähnt, als der Behandlung der Oxyde mit Kalsoner der Ausziehung des mittelst Wasserstoff reducirte Eisens durch sehr verdünnte Salpetersäure.

Die Trennung der Oxyde des Kobalts, Nickels und Zuberon den alkalischen Erden geschieht durch anhaltende Beschandlung der nur wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösung mit Schwefelwasserstoff. Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Eisen, wie bei der Analyse eines nickelhaltigen Schwefelkieses, so wird dieses partiell als Schwefelmetall missausgefällt; die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt geschieht alsdann mittelst Ammoniak in salpeters. Lösung.

Die Trennung des Arsens und Antimons von Kobalt und Nichel geschieht entweder durch Verflüchtigung der ersteren Metalle in einem raschen Strome Wasserdampf, der über das mit dem halben Gewicht Schwefeleisen gemengte, in einer Porzellanröhre zum Rothglühen erhitzte Mineral 4 Stunden lang (bei 2 Grm. Substanz) geleitet wird, oder das fein gepulverte Mineral wird mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. Mehrfach-Schwefelkalium eine Stunde lang geschmolzen und dann mit Wasser behandelt, wo sich Antimon und Arsen als Schwefelsalze lösen; die weitere Trennung geschieht wie gewöhnlich. Man darf dem Schwefelkalium kein kohlens Alkali substituiren, da dieses Kieselerde aus der Gangart und dem Tiegel auflöst.

Analyse blei- und zinkhaltiger Erze. — Die Analyse eines Zinkerzes, welches kohlens. Bleioxyd nebst thon- und kakhaltiger Gangart enthält, geschieht in folgender Weise. Wasser und Kohlensäure werden durch einfaches Glühen ermittelt; zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile be-

<sup>(1)</sup> In der S. 636 angef. Abhandi.

mdelt man 2 Grm. Mineral mit Salzsäure, verdampft zur Anabeliebe ockne und nimmt den Rückstand in viel heißer verumter Salzsäure auf, die man, um die Ausscheidung von plorblei zu verhindern, mit viel Salmiak oder Chlornatrium resetzt. Das Filtrat muss alles Blei, Zink, Eisen, Kalk d etwas Thonerde, der Rückstand den unzersetzten Thon d Kieselerde enthalten. In letzterem trennt man die eselerde mittelst Kalilauge. Aus der verdünnten sauren sung wird das Blei (nebst etwas Zink) mit Schwefelsserstoff gefällt. Das zinkhaltige Schwefelblei wird durch handlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure in schwe-4. Salz verwandelt, dieses als solches gewogen, nachdem an vorher durch Wasser das schwefels. Zinkoxyd entfernt it, dessen Lösung man mit der das übrige Zink enthalnden vereinigt. Diese letztere wird mit Ammoniak unter usatz von Schwefelammonium gefällt, die Schwefelmetalle arden nach dem Auswaschen in Oxyde verwandelt und see durch wiederholte Fällung mittelst Ammoniak geannt. Auf den Thonerdegehalt des Niederschlags nehmen » Verfasser keine Rücksicht, und die angewendete Trenmysmethode des Eisens und Zinks halten sie für die gemeste, welche man für diese beiden Metalle kennt. Der alk wird als oxals. Salz gefällt und als kaustischer Kalk wogen. Eine Auflösung von salpeters. Bleioxyd wird. ch den Verfassern, durch 12 stündige kalte Digestion mit hlens. Baryt vollkommen gefällt; nach H. Rose (1) findet s Fällung nur in der Siedhitze statt.

Die Analyse von Cementen und hydraulischem Mörtel gehight nach folgender Methode. Durch starkes Glühen hält man das Wasser und die Kohlensäure; letztere bemmt man noch in einer besonderen Operation. Sodann erden etwa 3 Grm. der Substanz mit Salpetersäure zur rockne verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salpeterure aufgenommen und in der Lösung Thonerde, Kalk,

(1) Ausführl. Handb. d. amalyt. Chem., 4. Aufl., I, 187.

Magnesia, Eisenoxyd und die Alkalien bestimmt; im Rückstand trennt man die lösliche Kieselerde mittelst Kalilange; der ungelöste Antheil wird mit kohlens. Natron aufgeschlossen.

6. g. Analyse auf dem Mittelwege.

H. Sainte-Claire Deville (1) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die von ihm angewendeten Scheidungsmethoden, deren Princip im Jahresbericht für 1852, S. 715 schon angedeutet ist, und welche Deville, im Gegensatz zu der Analyse auf trockenem oder auf nassem Wege, als die Analyse auf dem Mittelwege bezeichnet. Seine Verfahrungsweisen beziehen sich auf die Trennung der Thonerde und der damit isomorphen Basen von den Alkalien und den alkalischen Erden, und dann auf die Trennung der Thonerde von den damit isomorphen Oxyden des Eisens, Mangans und Chroms.

Die Analyse einer in Salpetersäure gelösten Substanz, welche Thonerde, Eisenoxyd, Natron, Kali, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia enthält, wird in folgender Man verdampft zur Trockne und Weise ausgeführt. erhitzt in einer mit einem Platinblech bedeckten und tarirten Platinschale auf dem Sandbade nach und nach und etwa 200 bis 250°, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine Entwickelung von Salpetersäure mehr andeutet, oder bis etwas salpetrige Säure frei wird. Der Rückstand — welcher Thonerde und Eisenoxyd als unverbundene Oxyde, die Alkalien und alkalischen Erden als neutraler salpeters. Salze, die Magnesia theils als neutrales, theils als basisch-salpeters. Salz enthält — wird mit concentrirtem salpeters. Ammoniak wiederholt befeuchtet und erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, sodann mit Wasser in gelinder Wärme digerirt. Wenn ein Tropfen Ammoniak in der erhaltenen heifsen Lösung seinen Geruch nach dem Umschütteln behält und keine Trübung verursacht, so it man sicher, dass die Thonerde und das Eisenoxyd, und nur

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 5; J. pr. Chem. LX, 1.

diese, völlig ungelöst geblieben sind. Letztere werden mit s. g. Analyse heißem Wasser durch Decantiren in dem nämlichen Ge- mintelwege. fäß ausgewaschen, worin die Trennung geschah, und nach dem Glühen gewogen. Bei Anwesenheit von Mangan bleibt dieses mit dem Eisenoxyd und der Thonerde als Hyperoxyd zurück, ohne daß das Verfahren beim Erhitzen geändert würde; man erkennt den Punct, wo man zu erhitzen aufhören muß, daran, wenn die Salzmasse gleichförmig schwarz geworden ist. Ist Chromoxyd vorhanden, so wird dieses ganz in chroms. Alkali verwandelt und geht als solches in Auflösung.

Das Gemenge von Thonerde, Eisenoxyd und Mangansuperoxyd wird mit mässig starker Salpetersäure behandelt, wo das letztere mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt (es wird als Manganoxydoxydul und, zur Controle, als schwefels. Salz gewogen). Die Lösung wird in einem tarirten Platintiegel verdampft, stark geglüht und die Oxyde gewogen. Eine bestimmte Menge dieser letzteren wird nun in einem Platinschiffchen, das auf Platinblech in eine enge Porcellanröhre eingeschoben ist, zuerst in einem Strom von Wasserstoffgas, sodann in einem raschen Strom von salzs. Gas gut geglüht, nach dem Erkalten die Salzsäure wieder durch Wasserstoff verdrängt und die im Platinschiffchen befindliche Thonerde mit der Vorsicht gewogen, dass man das Schiffchen noch heifs in eine verschliefsbare Röhre bringt, zelche mit gewogen wird. Das Gewicht des Eisenoxyds chält man aus der Differenz des Gewichtes der gemengten Oxyde und der Thonerde; bei einem Mangangehalt hat sich dieses; wie das Eisen, als krystallisirtes Chlorür im vorderen Theil der Röhre angesetzt. Sie werden durch eingeleiteten, mit etwas Salzsäure geschwängerten, Wasserdampf aus der Röhre gespült. Man trennt das Eisen vom Mangan, indem man die Lösung in einem tarirten Platintiegel mit Schwefelsäure verdampft und den mit Salpetersäure befeuchteten Rückstand gelinde glüht, bis er nicht mehr an seinem Gewicht abnimmt. Nach dem Wägen

8. g. Analyse entzieht man das schwefels. Manganoxydul mit Wasser auf dem und wägt das ungelöst gebliebene Eisenoxyd. War das Mangan als Hyperoxyd dem Eisenoxyd beigemengt, so löst man beide in einem Gemisch von gleichen Aeq. Oxalsäure und Salpetersäure und verdampft sodann mit Schwefelsäure.

Zur Trennung der Magnesia von den alkalischen Erden und den Alkalien versetzt man die dem Volum nach 3 bis 4 Deciliter betragende Lösung kalt mit krystallisirtem oxals. Ammoniak in geringem Ueberschufs, filtrit nach 7 bis 8 Stunden den ausgefällten Kalk (Baryt und Strontian) ab, verdampft in einer Platinschale, erhitzt bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze, fügt dann etwas Wasser und einen Ueberschufs von reiner Oxalsäure su. Nach dem Verdampfen wird geglüht, und die zurückbleibende Magnesia durch Wasser von den Alkalien getrennt. Ein Mangangehalt bleibt bei der Magnesia; sie wird dann nach der Wägung mit concentrirtem salpeters. Ammoniak heifs behandelt, wo das Mangan ungelöst bleibt.

Silicate, welche in Säuren löslich sind und die z. B. Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk, Kali, Natron und Lithion als Bestandtheile enthalten, werden von Deville in folgender Weise analysirt. Das gepulverte, mit Wasser befeuchtete Mineral wird unter Umrühren in einer tarirten Platinschale mit Salpetersäure digerirt, zur Trockne verdampft, wie oben angegeben, bis die Entwickelung der sauren Dämpfe aufhört, erhitzt und sodann mit salpeters. Ammoniak behandelt. Die Lösung wird decantirt oder, wenn nöthig, filtrirt, die in der Schale nebst der Kieselerde ungelöst gebliebenen Oxyde werden mit Salpetersäure behandelt, wo Manganhyperoxyd nebst Kieselerde zurückbleiben. Eisenoxyd und Thonerde trennt man wie oben beschrieben; dem Gemenge von Manganhyperoxyd und Kieselerde wird durch eine Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure das Mangan entzogen und letzteres als schwefels. Salz gewogen. Die alkalischen Erden werden wie im oben angeführten

Beispiel abgeschieden und die Alkalien nach den gewöhn-S. g. Analyse auf dem lichen Methoden getrennt.

Zur Aufschliefsung in Säuren unlöslicher Silicate wählt Deville den Kalk, der schon in geringer Menge mit denselben ohne Gasentwickelung zu einem Glase schmilzt, welches leicht von Säuren zerlegt wird. Das gepulverte und zur Wasserbestimmung geglühte Mineral (2 bis 3 Grm.) wird in einem tarirten (nur 5 bis 6 Grm. wiegenden) Platintiegel mit gepulvertem kohlens. Kalk bedeckt, einige Zeit auf etwa 200° erhitzt, sodann gewogen, sorgfältig gemengt und über der Lampe mittelst des Gebläses zum vollkommenen Schmelzen erhitzt. Das vom Platintiegel getrennte Glas, welches, wenn der Kalk rein war, noch gerade so viel wiegt, als das gefrittete Gemenge, wird im zerriebenen Zustande mit Salpetersäure digerirt, wo sich in wenigen Minuten eine klare Kieselgallerte bildet. Auf 1 Th. des Minerals nimmt Deville bei Feldspath, Porphyr 0,15 bis 0,2 Th., bei feldspathähnlichen Mineralien 0,23 Th., bei Thonerde-Silicaten, Disthen u. s. w. 0,3 bis 0,4 Th., bei Korund 0,4 bis 0,5 Th. Aetzkalk oder etwa das Doppelte an kohlens. Kalk. Bei Vermehrung des Kalks ist eine um so größere Hitze erforderlich, um die Masse zu einem homogenen Glase zu schmelzen. - Eisen und Mangan lassen sich aus einem Mineral (noch vor dem Aufschließen durch Kalk) durch hinreichend langes Glühen in einem Strom von salzs. Gas entfernen; die verflüchtigten Chlorverbindungen werden gesammelt und die Metalle bestimmt; mit dem zurückgebliebenen Antheil verfährt man in der oben beschriebenen Weise. Den zu den Aufschliefsungen verwendeten kohlens. Kalk bereitet Deville durch Anflösen von weißem Marmor in Salpetersäure, Glühen der verdampsten Masse in einer Platinschale, bis ein Theil des Salzes zersetzt ist, Auflösen in heißem Wasser und Eingießen des kalten Filtrats in concentrirtes kohlens. Ammoniak. Der gefällte Kalk ist sorgfältig zu waschen, damit kein salpeters. Ammoniak zurückbleibt.

Entfernung von Salmiak

L. Smith (1) empfiehlt, zur Entfernung größerer bei Analysen. Mengen von Salmiak bei Analysen, statt der Verflüchtigung desselben durch Erhitzen, seine Zersetzung durch etwa das dreifache Gewicht reiner Salpetersäure, die man entweder der Flüssigkeit oder dem Verdampfungsrückstand Die Masse erhitzt man sodann in einem Kolben oder in einer Porcellanschale, wo die Zersetzung ruhig unter Gasentwickelung vor sich geht.

reducirende Körper.

Nach J. Löwenthal (2) ist eine frisch bereitete verdünnte und mit einigen Tropfen von oxydulfreiem Eisenchlorid vermischte Lösung von Ferridcyankalium en empfindliches Reagens auf Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle, welche (letztere nach Zusatz von Salzsäure) einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung hervorrufen. - In ähnlicher Weise lässt sich noch Eisenoxyd in einer Flüssigkeit entdecken, worin dieses durch Schwefelcyankalium nicht mehr angezeigt wird, wenn man die betreffende Flüssigkeit mit etwas Ferridcyankalium mischt und dann sehr verdünntes Zinnchlorür zufügt.

Prüfung der Knochenkohle.

Corenwinder (3) schlägt vor, die Menge von Kalk, welche von einer gewissen Quantität Beinschwarz absorbirt wird, als Massstab für den Werth des letzteren zu seinen Anwendungen (in Zuckerfabriken z. B.) zu wählen. Man digerirt die Beinschwarz-Proben (etwa 50 Grm.), die sich in demselben Zustand der Vertheilung befinden müssen, etwa eine Stunde lang mit 1/10 Liter einer titrirten Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, und bestimmt sodam volumetrisch in dem Filtrat die Menge des Kalks. Corenwinder wendet eine Probesäure an, die in einem Liter 20 Grm. SO<sub>3</sub>, HO enthält und die das gleiche Vol-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 94; Pharm. J. Trans. XIII, 287; Pharm. Centr. 1853, 240. — (2) J. pr. Chem. LX, 267; J. pharm. [3] XXV, 71 - (8) Compt. rend. XXXVII, 610; J. pr. Chem. LXI, 51; Dingl. J. CXXX, 221; Pharm. Centr. 1853, 897.

4

Zuckerkalklösung (auf 125 bis 130 Grm. Zucker 15 bis 20 Grm. Aetzkalk enthaltend) neutralisirt.

Werther (1) beschreibt einen von Geisler in Ber-Bestlmmung lin verfertigten Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, welcher den Vortheil hat, dass er während des Erkaltens der erwärmten Flüssigkeit keiner besonderen Ueberwachung bedarf, um das Zurücksteigen der Säure in den Entwickelungsbehälter zu verhüten, und dass in ihm, außer der zum Trocknen der Kohlensäure bestimmten Schwefelsäure, eine andere Säure zur Zersetzung der Substanzen, bei denen Schwefelsäure hinderlich sein würde, angewendet werden kann.

Luca (2) hat ebenfalls einen Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure construirt. Die darin entwickelte getrocknete Kohlensäure wird in einem gewogenen Kugelapparat, der mit einer Kaliröhre verbunden ist, absorbirt und ihr Gewicht direct ermittelt, während diess gewöhnlich nur durch Differenz geschieht. Indessen hat schon Brunner (3) vor mehreren Jahren einen solchen Apparat beschrieben, worin die durch Kalkhydrat absorbirte Kohlensäure durch Wägung ermittelt wird.

A. Lipowitz (4) beschreibt ein Verfahren zur Erken- Phosphor. nung von Phosphor in Vergiftungsfällen, wenn er organischen Materien in so geringer Menge beigemischt ist, dass er in Substanz nicht mehr aufgefunden werden kann. Es beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, sich mit Phosphor verbinden, wenn sie unter Wasser zusammen erhitzt werden. Die Verbindung des Phosphors mit Schwefel mit Ueberschuss an ersterem ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; bei 2 Th. Schwefel auf 1 Th. Phosphor wird die Verbindung beim Erkalten krystallinisch und knetbar; 6 Th. Schwefel und 1 Th. Phosphor geben nach län-

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 34. - (2) Compt. rend. XXXVII, 730; J. mm. [8] XXIV, 898 u. XXV, 82; J. chim. med. [8] IX, 666; Chem. Gas. 474. — (8) Berzelius' Jahresber. XXVIP \$208. — (4) Pogg Ann. C. 600; J. pr. Chem. LXI, 146; Pharm. Centr. 1854, 157.

.

Phosphor. gerem Kochen unter Wasser eine krystallinische Verbindung, die an der Luft sich nicht entzündet, und Schwefel mit nur 1 pC. Phosphor, der sich bildet, ohne dass der Schwefel seine Form ändert, hat noch die Eigenschaft, nach dem Abtrocknen an der Luft zu rauchen und mit salpeters. Silberoxyd übergossen sich grünlich-schwarz zu fürben Auch bei noch geringerem Phosphorgehalt leuchtet der Schwefel im Dunkeln, wenn er auf 50 bis 60° erwärmt wird. In seiner Auflösung in Salpetersäure lässt sich die Phosphorsäure leicht mit Hülfe der gewöhnlichen Reactionen erkennen. - Lipowitz erhitzt die zu untersuchenden und mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Substanzen (m welchen man für sich keine Phosphortheilchen auffinden konnte) in einer Retorte mit einigen Stückchen Schwefel 1/2 Stunde lang (das Destillat soll auf dem von Schacht(1) angegebenen Wege geprüft werden), und untersucht sodam den Schwefel auf einen Phosphorgehalt. Eine Mischung, die in 140000 Th. nur 1 Th, Phosphor enthielt, liess den letzteren in dieser Weise noch leicht erkennen.

Phosphorsäure. Ch. Leconte (2) hat die schon im Jahresbericht f. 1849, S. 512 erwähnte Bestimmungsweise der Phosphorsäure mittelst einer Auflösung von salpeters. oder essigs. Uranoxyd genauer beschrieben. Außer der Fällung der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der phosphors. Verbindung mittelst salpeters. Uranoxyds, wo phosphors. Uranoxyd von der Formel 3 Ur<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PO<sub>8</sub> (nach Werther (3) enthält ein so erhaltenes Salz aber auf 1 At. Säure nur 2 At. Oxyd) niederfallen soll und Wägen des Niederschlags, empfiehlt Leconte jetzt auch die Anwendung titrirter Lösungen.

E. T. Bennett (4) hat mit Bezug auf die Anwendung von Reynoso's Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure (5) in Ackererden und Aschen gefunden, daß

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 613. — (2) Aus d. Repertoire de Pharmacie in Pharm. J. Trans. XIII, 80. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 419. — (4) Chem. Gaz. 1853, 17; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 247; Pharm. Centr. 1853, 160. — (5) Jahresber. f. 1851, 613.

dieselbe bei Gegenwart von Eisen unbrauchbar sei, sofern Phosphoreisenhaltiges Zinn bei der Behandlung mit starker Salpetersäure und nachherigem Verdünnen mit Wasser theilweise in Lösung gehe. Fügt man der Auflösung einer phosphors. Verbindung in möglichst wenig Salpetersäure neutrales Zinnchlorid und dann schwefels. Natron im Ueberschufs zu. so wird alles Zinnoxyd sammt aller Phosphorsäure gefällt; bei Gegenwart von Eisenoxyd fällt dieses aber großentheils mit nieder; Kalk und Thonerde bleiben unter diesen Umständen in Lösung.

Nach A. Vogel (1) lässt sich die Bildung von xanthons. Behwestel-Kali und sein Verhalten zu Kupferoxydsalzen als Mittel zur Erkennung von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff benutzen. Man behandelt die zu prüfende Substanz mit weingeistiger Kalilösung, lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglas verdampfen und übergiefst den Rückstand mit dem Kupferoxydsalz; es entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Behandeln mit Ammomak von gleichzeitig gefälltem Kupferoxydhydrat getrennt wird. Auch die Bildung von Schwefelblei beim Kochen einer schwefelkohlenstoffhaltigen Lösung mit bleioxydhaltiger Kalilauge lässt sich zur Nachweisung von Schwefelkohlenstoff benutzen. Ein Tropfen von schwefelwasserstofffreiem Schwefelkoblenstoff mit zwei Mass Wasser geschüttelt zeigte deutlich die angegebene Reaction, und 2 Cubikfuss Steinkohlengas, durch Kalilauge von Schwefelwasserstoff befreit, so dass es auf Bleipapier nicht mehr wirkte, und langsam durch eine weingeistige Kalilösung geleitet, gaben eine deutliche schwarze Färbung, als ein Theil dieser Flüssigkeit eingedampft und mit einer kochenden Lösung von salpeters. Bleioxyd versetzt wurde. — Böttger (2) fand nach diesem Verfahren im gereinigten Steinkohlengas keinen

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 369; J. pr. Chem. LX, 185; Pharm. Centr. 1854, 176; J. pharm. [3] XXV, 75. — (2) Jahresber. des Frankfurter phys. Vereins f. 1852/58, 25.

Schwefelkohlenstoff, eben so wenig als bei Anwendung von Nitroprussidnatrium.

Schwefelskure. Hirzel (1) bespricht ein von Orfila in dessen Lehrbuch der Toxicologie angegebenes Verfahren zur Nachweisung von freier Schwefelsäure — Schütteln der etwas concentrirten wässerigen Auszüge der verdächtigen Substanzen mit Aether, wo letzterer Schwefelsäure aufnehmen soll – als völlig unzweckmäßig, da Aether unter diesen Verhältnissen einen etwaigen Schwefelsäuregehalt an Wasser abgiebt. Die von Schneider empfohlene Anwendung von Alkohol, der die schwefels. Salze fällt und freie Schwefelsäure aufnimmt, wird von Hirzel dagegen als allen Anforderungen entsprechend gefunden.

Nach Levol (2) läst sich die beendigte Ausfällung der Schweselsäure mittelst eines Bleioxydsalzes sichtbar machen, wenn der neutralen Lösung etwa 10 pC. Jodkaliumlösung zugefügt werden. So lange die Schweselsäure noch nicht ausgefällt ist, ist der Niederschlag weis; später entsteht ein gelber, der beim Umschütteln nicht wieder verschwindet

Chlor; Salssäure Die Vollendung der Ausfällung des Chlors mittelst titrirter Silberlösung lässt sich nach Levol leicht erkennen, wenn man der (neutralen) Lösung etwa ½10 ihres Volums einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron zufügt, wo der erste Tropfen der Silberlösung, sobald alles Chlor ausgefällt ist, einen gelben, beim Schütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag erzeugt. Die Silberlösung (und für die Ausfällung der Schwefelsäure die Bleilösung) empfiehlt er so zu titriren, dass 100 CC. 1 Grm. Chlor (oder wasserfreier Schwefelsäure) entsprechen.

Chlorkalk.

Penot (3) hat das chlorimetrische Verfahren dahin abgeändert, dass er statt der sauren Lösung der arsenigen

Zeitschr. Pharm. 1853, 81. — (2) Aus d. Bullet. de la Socd'Encourag. Apr. 1853 in Chem. Gaz. 1853, 378; J. pr. Chem. LX,384.
 — (3) Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse 1852, Nr. 118; Chem. Gaz. 1853, 217; J. pr. Chem. LIX, 59; Dingl. pol. J. CXXVII, 184.

ure eine alkalische und statt der Indiglösung ein farbles jodirtes Papier anwendet, das sich durch die geringste
enge freier Säure blau färbt. Zur Bereitung des jodirten
spiers erhitzt man 1 Grm. Jod, 7 Grm. krystall. kohlens.
stron, 3 Grm. Stärkmehl mit ¼ Liter Wasser bis zur
aflösung und Entfärbung, verdünnt sodann auf ¼ Liter
sich tränkt darin weises Papier. Die Arsenprobeflüssigkeit
eine Auflösung von 4,44 Grm. arseniger Säure und 13 Grm.
ystallisirtem kohlens. Natron, die auf 1 Liter verdünnt
. Man giesst dieselbe aus dem Tropfglas in die Lösung
s Chlorkalks (10 Grm. Chlorkalk auf 1 Liter), bis ein
ropfen der letzteren das jodirte Papier nicht mehr färbt.

Chlorkalk und Braunstein.

A. P. Price (1) hat ein Titrirversahren zur Bestimang des Handelswerths von Braunstein und Chlorkalk
gegeben, welches auf der Umwandlung der arsenigen
ure in Arsensäure durch Chlor und auch durch Ueberangansäure beruht. — Der zu untersuchende Braunstein
rd in einer titrirten (in 100 Masstheilen 113,53 Gran
sO<sub>3</sub>, entsprechend 100 Gran MnO<sub>2</sub>, enthaltenden) Lösung
n arseniger Säure in Salzsäure aufgelöst, und die nicht in
rsensäure übergeführte Menge der arsenigen Säure durch
ne titrirte Lösung von übermangans. Kali ermittelt. Man
st die arsenige Säure zuerst in Kali, dann in Salzsäure,
nd verbindet bei der Auslösung des Braunsteins zur Vereidung eines Verlustes an Arsen den Apparat mit einigen
it Kalilauge gefüllten Kugelapparaten.

Den Chlorkalk oder die eine bestimmte Menge desselben ithaltende Lösung versetzt man mit der normalen (in 1000 afstheilen 139,63 Gran AsO<sub>3</sub>, entsprechend 100 Gran Cl, ithaltenden) Lösung von arseniger Säure in Natronlauge i Ueberschufs, verdünnt und giefst das Gemenge in verinnte Salzsäure. Mittelst des übermangans. Kalis titrirt an sodann die noch vorhandene arsenige Säure.

Chem. Gaz. 1853, 416. 419; J. pr. Chem. LX, 471. 472; Dingl.
 J. CXXXI, 84.

Riegel (1) hat eine Abhandlung über das Vorkommen und die Nachweisung des Jods geschrieben. Sie reproducirt nur Bekanntes. Vgl. S. 329.

Overbeck (2) empfiehlt zur Nachweisung von Jod das Verfahren von Grange (3), durch Kinleiten von Untersalpetersäure (aus Zucker und concentrirter Salpetersäure entwickelt) in die mit Stärkekleister vermischte zu prüfende Flüssigkeit. Noch 1 Milliontel Jodkalium werde deutlich angezeigt.

Luca (4) giebt das nachstehende Verfahren zur Nachweisung von Jod an, bei welchem die Gegenwart von Chlor und Brom nicht hinderlich ist. Man versetzt die zu prifende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, sodann mit sehr verdünnter wässeriger Bromlösung und schüttelt. Das ausgeschiedene und in dem Schwefelkohlenstoff sich lösende Jod färbt denselben mehr oder weniger dunkelviolett oder rosa, bei sehr geringen Mengen Jod. Nach Luca lässt sich in dieser Weise noch das in ½1000 Milligramm Jodkalium enthaltene Jod nachweisen. Bei überschüssigem Brom (das für sich den Schwefelkohlenstoff gelb färbt) entsteht Bromjod, das dem Schwefelkohlenstoff die violette Färbung nicht ertheilt; eine alkalische Flüssigkeit wird vorher mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt.

Um nach diesem Verfahren das Jod quantitativ zu bestimmen, bereitet man sich zuerst eine normale Bronlösung aus 1 Grm. Brom in 4 Liter Wasser. 40 CC. (=0,010 Grm. Brom) dieser Lösung, auf 1 Liter verdünzt, geben eine Probeflüssigkeit, von der jeder Cubikcentimeter 1/100 Milligramm Brom enthält. Mittelst zweier graduirter Pipetten (oder auch Büretten) fügt man der zu unter-

Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 193. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII,
 J. pharm. [3] XXIV, 72 u. XXV, 47. — (3) Jahreeber. f. 1851,
 619. — (4) Compt. rend. XXXVII, 866; Instit. 1853, 410; J. pharm.
 [3] XXV, 17; J. pr. Chem. LXI, 137; Chem. Gas. 1854, 77.

suchenden Flüssigkeit den Schwefelkohlenstoff (und zwar Jod. von diesem, um die Intensität der Färbung beurtheilen zu können, stets das nämliche Volum) zu, und sodann tropfenweise die Bromlösung. Indem man den durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoff aus der Flüssigkeit nimmt und durch neuen wiederholt ersetzt, gelangt man zu einem Punkt, wo er sich nicht mehr färbt, wo also alles Jod abgeschieden ist. Die Menge des verbrauchten Broms (nach Abzug derjenigen, welche in dem Schwefelkohlenstoff keine Färbung mehr erzeugte) ist der vorhandenen Jodmenge äquivalent. Zur quantitativen Ermittelung von Chlor, Brom und Jod, in ihren gemengten Verbindungen, schlägt Luca vor, die 3 Haloide mittelst einer titrirten Silberlösung auszufällen, sodann die Menge des Jods mittelst titrirter Bromlösung und die des Jods und Broms mittelst titrirter Chlorlösung zu ermitteln. Der Gehalt der (jedesmal frisch zu bereitenden) normalen Chlorlösung sei mit Hülfe einer titrirten Lösung von Jodkalium und Schwefelkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise festzustellen.

Th. J. Herapath (1) ermittelt sehr kleine Mengen von Jod durch Vergleichung der Intensität der braunen Färbung, welche das in der Flüssigkeit suspendirte Palladiumjodür erzeugt, mit der in Normallösungen von bestimmtem Jodgehalt entstehenden. Er giebt an, man könne noch ½0000 von einem Gran Jod in dieser Weise mit Leichtigkeit schätzen.

R. Kersting (2) hat eine Titrirmethode des Jods (und Palladiums) beschrieben. Sie beruht darauf, dass eine mit überschüssigem Palladiumchlorür und etwas Salzsäure versetzte Lösung eines Jodmetalls, auf 60 bis 100° erwärmt und geschüttelt, das Jodpalladium in wenigen Secunden als schwarze käsige Flocken so vollständig absetzt, dass die überstehende Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Nach

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 185; J. pr. Chem. LX, 318. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 19; Pharm. Centr. 1854, 65; Chem. Gaz. 1854, 156.

seinen Versuchen giebt eine Palladiumlösung von 1/1000 Palladiumgehalt in einer Jodkaliumlösung, die 1/100000 Jod enthält, noch starke Bräunung und durch Schütteln in der Wärme einen schwarzen Niederschlag; bei einem Gehalt von 1/1000000 Jod zeigt sich unter gleichen Verhältnissen noch eine schwache Bräunung, wenn man von oben in das Reagensglas sieht. - Die Normallösungen bestehen in einer reinen Jodkaliumlösung von genau 1/1000 Jodgehalt, die durch directe Wägung und Lösung in Wasser bereitet wird, und in einer sauren Palladiumchlorierlösung von 1/2270 Palladiumgehalt. Zu ihrer Darstellung verdampst man die Lösung von 1 Th. des Metalls in Königswasser im Wasserbad zur Trockne, fügt 50 Th. concentrirte Salzsäure und 2000 Th. Wasser zu, und ermittelt nun ihren Gehalt genau mit der normalen Jodlösung. Die zu prüfende Jodlösung wird (nach einer vorläufigen annähernden Titrirung) so verdünnt, dass sie etwa 1/1000 Jod enthält. Zur Ausführung des Verfahrens versetzt man 10 CC. der Palladiumlösung, die in heißem Wasser auf 60 bis 100° erwärmt ist, aus der Bürette mit Jodlösung, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald geklärten Flüssigkeit giesst man etwas in zwei farblose Reagensgläser ab, so dass beide etwa Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glas noch einige Tropfen Jodlösung zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man wiederholt unter Zufügung von neuer Jodlösung diess so lange, bis letztere keine Färbung mehr hervorruft, und wenn eine filtrirte Probe weder von Palladium, noch von Jodlösung merklich gebräunt wird, so kann sie kaum 1,000000 Ueberschuss an einem dieser Körper enthalten. Von einer Palladiumlösung, die in dieser Weise mit der obigen Normal-Jodlösung (von der ein jeder Cubik centimeter 0,42 Milligrm. Palladium entspricht) auf den angegebenen Gehalt titrirt ist, entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligrm. Jod. — Beimengungen, welche Jodpalladium lösen oder zersetzen, beeinträchtigen die Genauigkeit dieses Verfahrens. Dahin gehören freie Alkalien, Jod. freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure und schweflige Säure. Erstere beseitigt man durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, die Haloïde durch vorsichtigen Zusatz von wässeriger schwefliger Säure, die schweflige Säure ihrerseits durch Chlor. In beiden Fällen setzt man 1 bis 2 Tropfen Stärkelösung zu, wo das Verschwinden oder Erscheinen der Blaufärbung den Sättigungspunkt andeutet. Will man Jod in dieser Weise im Harn bestimmen, so destillirt man denselben vorher mit Schwefelsäure, um im Destillat alles Jod in der Form von Jodwasserstoff zu erhalten. Ist der Harn reich an Jod, so destillirt man direct 50 bis 100 CC. davon mit 20 CC. concentrirter Schwefelsäure bei guter Abkühlung, bis sich im Retortenhals weiße Dämpfe von Schwefelsäure zeigen; einen an Jod ärmeren Harn concentrirt man vorher, unter Zusatz von etwas Kali. In dem Destillat entfernt man den Gehalt an schwefliger Säure zuerst durch vorsichtigen Zusatz einer Chlorkalklösung, bis die mit 1 bis 2 Tropfen dünner Stärkelösung vermischte Flüssigkeit eben blau erscheint; mit 1 bis 2 Tropfen sehr verdünnter schwefliger Säure nimmt man sodann wieder die blaue Farbe weg, und verwendet hierauf die Flüssigkeit zur Titrirung mit Palladiumchlorür. Versetzt man jodhaltigen Harn direct mit Palladiumchlorür, so erhält man einen Niederschlag, der neben Jodpalladium ein organisches Palladiumsalz und reducirtes Palladiummetall enthält; auch bleibt ein Theil des Jodpalladiums im Harn gelöst. Auch Kupferjodür ist im Harn etwas löslich.

Kersting hat noch eine zweite volumetrische Methode zur Bestimmung des Jods angegeben, die darauf beruht, dass blaue Jodstärke durch Quecksilberchlorid unter Bildung von Quecksilberjodid und Chlor entfärbt wird, und dass Jodmetalle, wenn sie mit Jodstärke vermischt sind, durch Quecksilberchlorid zuerst zersetzt werden, ehe die Entfärbung der Jodstärke eintritt. Ist die Lösung so verdünnt, das sie nur 1/10000 Jod enthält, so bleibt das gebildete

- Jod. Quecksilberjodid gelöst und die Entfärbung der Jodstärke erfolgt in klarer Flüssigkeit mit sehr scharfer Grenze. Hieraus folgt, dass man in der Menge der zur Entfärbag der Jodstärke nöthigen Quecksilberchloridlösung ein Mess für den Jodgehalt einer Flüssigkeit hat. Zur Ausführung des Verfahrens bedarf man folgender Flüssigkeiten:
  - 1. Reine Jodkaliumlösung von 1/10000 Jodgehalt. Auflösung von 1,308 Grm. geglühtem Jodkalium in Wasser zu 100 CC. enthält 1/100 Jod. Hiervon 10 CC. mit Wasser gemischt zu 1000 CC. giebt eine Lösung von 1/1000 Jodgehalt.
  - 2. Bromwasser mit etwa 1/1000 Brom. Ein Mass einer gesättigten (etwa 1/32 Brom enthaltenden) wässerigen Bromlösung wird auf 50 Mass verdünnt.
  - 3. Quecksilberchloridlösung mit 1/1000 HgCl. Die Auflösung von 1 Grm. Quecksilberchlorid in 1000 Grm. Wasser wird mit der Jodkaliumlösung genau titrirt. Hierzu versetzt man 100 CC. Jodkaliumlösung (= 0,010 Grm. Jod) in einem 1 bis 2 Liter fassenden Becherglas mit 10 Tropfen dünnem Stärkekleister und 10 Tropfen Bromwasser. Aus der Bürette fügt man sodann der tief blauen Flüssigkeit unter stetem Umrühren so lange Sublimatlösung zu, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden ist. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter entspricht 0,010 Grm. Jod. In derselben Weise findet man sodann den Jodgehalt der zu-prüfenden Lösung. Enthält dieselbe aber Chlor- oder Brommetalle oder freie Mineralsäuren, so ist das beschriebene Verfahren (so wenig wie bei Gegenwart von Substanzen, welche die Jodstärke für sich entfärben) nicht anwendbar.

M. Simpson (1) hat sowohl das Liebig'sche Ver-Stickstoff. fahren zur Bestimmung der relativen Mengen Kohlensäure und Stickstoff, als auch die Dumas'sche Methode der

<sup>(1)</sup> Chem. Soc. Qu. J. VI, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 243; Pharm. Centr. 1854, 473.

directen Stickstoff bestimmung durch einige Modificationen Beickstoff. wesentlich verbessert. Er verbrennt die Substanz mit Quecksilberoxyd; das überschüssige Sauerstoffgas wird durch metallisches Kupfer, das im fein zertheilten, durch Wasserstoffgas reducirten Zustand angewendet wird, hinweggenommen. Das zur Analyse dienende Quecksilberoxyd wird, da das käufliche häufig Salpetersäure enthält, durch Fällang von Sublimatlösung mit überschüssigem kaustischem Kali bereitet. Das gut ausgewaschene Oxyd wird noch feucht tropfenweise mit Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, dann getrocknet und stark erhitzt. Zur Analyse dient eine 32 Zoll lange, enge Verbrennungsröhre, deren hinteres etwa 3 Zoll langes Ende in einem stumpfen Winkel abwärts gebogen und mit 8 bis 9 Grm. geschmolzenem chlors. Kali gefällt wird. In den Winkel steckt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so das noch Raum für das sich etwas aufblähende chlors. . Kali bleibt. Man bringt nun 2 Grm. Quecksilberoxyd in die Röhre, sodann einen zweiten Asbestpfropf und nun eine Mischung von 0,1 Grm. der stickstoffhaltigen Substanz mit 41/2 Grm. Quecksilberoxyd und 11/2 Grm. Kupferoxyd, welche eine Länge von 6 bis 7 Zoll einnimmt. Nach dieser Mischung bringt man zwei weitere Asbestpfröpfe ein, welche einen Zwischenraum von 2 Zoll lassen, und sodamn eine andere Mischung aus 0,07 Grm. Substanz, 3 Grm. Quecksilberoxyd und 1 Grm. Kupferoxyd; sie nimmt eine Länge von 4 Zell ein. In den vorderen Theil der Röhre legt man 8 bis 10 Grm. des fein zertheilten metallischen Kupfers, welches auf einen 6 bis 7 Zoll langen Raum ausgebreitet und von der Mischung durch Asbest getrennt ist. Die so gefüllte Röhre wird nun vorn so ausgezogen, dass mittelst einer Caoutchoucröhre ein in Quecksilber tauchendes Gasleitungsrohe ingelegt werden kann, und nun die Verbrennung in nachstehender Weise ausgeführt. Zuerst erhitzt man das chlors. Kali, dass es einen raschen Gasstrom giebt, sodann nach kurzer Zeit das unvermischte Quecksilberoxyd,

Stickstoff. um durch gelinde Sauerstoffentwickelung alle Luft auszutreiben. Wenn das chlors. Kali nahezu zersetzt ist, so erhitzt man den abwärts gebogenen Theil der Röhre während der ganzen Dauer des Versuchs zum Rothglühen, um zu verhindern, dass sich Zersetzungsproducte daselbst ansammeln. Man erhitzt nun das im vorderen Theil der Röhre liegende Gemische, ohne die dabei entweichenden Gase aufzufangen, sodann den leeren Raum (zwischen den beiden Asbestpfröpfen) nebst dem metallischen Kupfer, und zuletzt, wenn das Quecksilber im Gasleitungsrohr zu steigen beginnt, allmälig und von vorn nach hinten das zweite Gemisch, indem man jetzt die Gase in einer graduirten Röhre auffängt. Am Schluss der Verbrennung entwickelt man aus dem Rest des unvermischten Quecksilberoxyds noch Sauerstoff, um alle Gase im Rohr auszutreiben. beendigter Operation enthält dann nur das Gasleitungsrohr noch Gas, und zwar war das aus ihm zuerst aufgefangene von derselben Zusammensetzung, wie das zuletzt entstandene. In dem Gasgemenge ermittelt man über Quecksilber nach 6 bis 7 Stunden durch Absorption mittelst einer Kalikugel unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln das Verhältnis der beiden Gase. Zur Prüfung der Genauigkeit des Verfahrens hat Simpson die nachstehenden Verbindungen analysirt:

		Ve	rhältnifi	s des Kohler	stoffs zum Stickstoff
			Ver	Rechnung	
Harnsäure			. 2,5 :		2,5 : 1
Caffeïn .			$\left\{ egin{array}{l} 4: \ 4: \end{array}  ight.$	1,017 1,014	4:1
Asparagin				1,0007	4:1
Hippursäure		•	. 18:	1,036	18:1
Chinin (C, H,	N,O	.) .	. 19:	1,027	19:1

Die Methode zur Bestimmung der absoluten Menge Stickstoff unterscheidet sich von der Dumas'schen im Wesentlichen darin, dass zur Austreibung der Luft aus dem Rohr nicht zweifach-kohlens. Natron, sondern kohlens. Manganoxydul, gemengt mit etwas Quecksilberoxyd, angewendet wird, letzteres um die Bildung von Kohlenoxyd zu verhindern. Die Verbrennung der Substanz geschieht in einer

21/2 bis 3 Fuss langen Röhre. In dieselbe bringt man zu- sucketoff. erst ein Gemenge von 12 Grm. kohlens. Manganoxydul mit 2 Grm. Quecksilberoxyd, sodann einen Asbestpfropf nebst etwa 1 Grm. Quecksilberoxyd, und hierauf das Gemenge der Substanz mit Kupfer- und Quecksilberoxyd in einer Länge von 10 bis 11 Zoll. Auf je 0,1 Grm. der Substanz nimmt Simpson 41/2 Grm. des Oxydgemenges, das aus 2 Th. Kupferoxyd und 21/2 Th. Quecksilberoxyd besteht. In den vorderen Theil der Röhre bringt man, getrennt von der Mischung durch Asbest, eine 2 bis 3 Zoll lange Lage von reinem Kupferoxyd, und endlich 12 bis 15 Grm. fein zertheiltes metallisches Kupfer auf eine Länge von 7 bis Die Röhre wird sodann ausgezogen und durch Caoutchouc mit der Gasleitungsröhre verbunden. Die durch die Verbrennung der Substanz entstehenden Gase werden, nachdem durch die Kohlensäureentwickelung alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, in einer etwa 200 CC. fassenden, sehr zweckmässig construirten Glasslasche, etwa von der Form einer Florentinerflasche, aufgefangen. Diese Flasche (durch deren seitlich angebrachten Tubulus das Gas einströmt) ist mit Quecksilber und mit 16 bis 17 CC. starker Kalilauge ganz angefüllt. Die obere, zu einer Röhre ausgezogene Oeffnung steht mittelst einer 11/2 Zoll langen Röhre von vulcanisirtem Caoutchouc, in welcher ein Glasstab als Ventil steckt, mit einem sehr engen Gasleitungsrohr in Verbindung. Während sich das Gas in der auf ihren luftdichten Schluss vorher geprüften Flasche sammelt, ist das Ventil geschlossen; nach vollendeter Verbrennung steckt man in den unter Quecksilber befindlichen Tubulus der Flasche, mittelst eines vorher mit Sublimatlösung befeuchteten Korks, eine aufwärts gebogene, an einer Stelle etwas verengte Glasröhre, welche dazu dient, durch Einfließenlassen von Quecksilber, nach Oeffnung des Ventils, den Stickstoff in die Messröhre zu drängen. Diese Vorrichtung hat den Vortheil, dass sie den Stickstoff über Quecksilber

suckstoff. zu messen erlaubt. Die folgenden Analysen zeigen, dass die Methode sehr genaue Resultate giebt:

		Stickstoff	:	gefunden	berechnes
Narcotin	C46H,NO14			8,45 pC.	<b>8,</b> 31
Morphin	CAHINO.	•		4,88	4,91
Codeïn	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO	•		4,56	4,67
Nicotin	$C_{10}H,N$			17,15	17,28
Salpeter	•			13,62	18,83
Salmiak				26,32	26.21

Der Salpeter wurde bei der Verbrennung mit dem 3 fachen Gewicht saurem schwefels. Kali und mit dem 24 fachen Gewicht Kupfer- und Quecksilberoxyd gemengt

J. Wandesleben (1) hat eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk nach der von Mohr vorgeschlagenen Modification ausgeführt, wonach das Ammoniak in eine titrirte Oxalsäurelösung geleitet und der Ueberschuss der Säure mit einer titrirten Ammoniaklösung ermittelt wird. Das Resultat war genügend.

Salpeter-

E. W. Davy (2) gründet auf die, auch bei Gegenwart von nur sehr geringen Mengen Salpetersäure vor sich gehende, Bildung von Nitroprussidverbindungen und ihr Verhalten zu Schwefelalkalimetallen das nachstehende Verfahren zur Erkennung von Salpetersäure. Man versetzt die zu prüfende Substanz mit einigen Tropfen einer concentrirten wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, dann mit etwas Salzsäure, erwärmt auf etwa 71° und neutralisirt nach dem Erkalten mit kohlens. Alkali, das man nur in geringem Ueberschuss zusetzt. Das Filtrat giebt, wenn Salpetersäure vorhanden war, auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Schwefelammonium oder eines anderen Schwefelalkalimetalls eine vorübergehende purpurne oder violette Färbung, selbst dann noch, wenn nur 100 Gran Salpeter vorhanden war.

Schlösing (3) hat ein Verfahren ersonnen zur

<sup>(1)</sup> Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 18. — (2) Phil. Mag. [4] V, 380; J. pr. Chem. LIX, 360; Pharm. Centr. 1853, 349; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 894; J. pharm. [8] XXIV, 206; J. chim. méd. [3] IX, 337.— (3) Compt. rend. XXXVII, 858; Instit. 1853, 411. 421.

raschen Bestimmung von Salpetersäure, welches anwendbar ist auch bei Gegenwart von organischen Substanzen. Es besteht in der Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxydgas mittelst Eisenchlorür in einem luftfreien Apparat, Verwandlung dieses Gases in Salpetersäure mittelst Sauerstoff, und der volumetrischen Bestimmung dieser letzteren mittelst einer titrirten Lösung von Kalk in Zuckerwasser. Da bis jetzt nur vorläufige Notizen über dieses Verfahren publicirt sind, so behalten wir uns vor, auf dasselbe zurückzukommen.

Martin (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, welche darauf beruht, dass diese Säure, mit Wasser, Zink und Schwefelsäure in Berührung, Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak übergeht. Er bringt das Salz oder die Auflösung, worin die Salpetersäure ermittelt werden soll (nachdem man sie vorher mit reinem Aetzkali gekocht hat, um einen etwaigen Ammoniakgehalt zu entfernen) mit gewaschenem Zink und dann mit einer geeigneten Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure zusammen. Das aus der Salpetersäure gebildete Ammoniak wird sodann volumetrisch nach dem von Schlösing (2) angegebenen Verfahren bestimmt. Martin hat sich überzengt, dass die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Materien, wie Harnsäure, schwefels. Chinin, die organische Substanz in Mineralwassern, das Resultat nicht stört; Leim verlangsamte die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak. ohne sie aber zu verhindern.

Fr. Uchatius (3) beschreibt zur Ermittelung des Bestimmung Salpetergehaltes im Schiefspulver das folgende Verfahren schalte im Schiefspulver als genau und expeditiv. 20 Grm. Pulver werden mit etwa 50 Grm. Bleischrot und 200 Grm. Brunnenwasser, die man mittelst einer tarirten Saugpipette zusetzt, in einer

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 947; J. pr. Chem. LXI, 247. — (2) Jahresber, f. 1851, 628. - (3) Wien. Acad. Ber. X, 748; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 395; Pharm. Centr. 1853, 606.

gehalts im pulver.

Bestimmung verschlossenen Flasche 8 Minuten geschüttelt, wo sich aller Salpeter löst. Mittelst einer zweiten Saugpipette mist man 172 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit ab, senkt ein Thermometer ein und bringt die Flüssigkeit auf die dem angewendeten Brunnenwasser entsprechende (unten erwähnte) Normaltemperatur. Ein gläserner Schwimmer wird nun eingesenkt, welcher so construirt ist, dass er bei einem Salpetergehalt des Pulvers von 75 pC. (oder in einer Lösung von 15 Grm. Salpeter auf 200 Grm. Wasser) bei der Normaltemperatur gerade noch zur Oberfläche aufsteigt, während er in der nur mit 4 bis 5 Tropfen Wasser verdünnteren Flüssigkeit zu Boden sinkt. graduirten Saugröhre setzt man nun so viel einer specifisch schwereren Probeflüssigkeit Nr. 1 oder einer leichteren Nr. 2 zu (deren Zusammensetzung unten angegeben ist), dass der Schwimmer in der Flüssigkeit das eben angegebene Verhalten zeigt. Aus dem dazu nöthigen Volum der einen oder anderen Probeflüssigkeit ergiebt sich, wie viel weniger oder wie viel mehr Procente Salpeter, als 75, in dem untersuchten Schiefspulver vorhanden war. (Bei Sprengpulvern, welche etwa 60 pC. Salpcter enthalten, wägt man 25 Grm. statt 20 Grm. ab, verfährt wie oben angegeben, muss aber das Endresultat mit 1/5 multipliciren, um den Procentgehalt an Salpeter zu erhalten.) Der gläserne Schwimmer ist birnförmig, mit einem nach vollendeter Construction oben zugeschmolzenen Haarröhrchen versehen und mit Quecksilber beschwert, so dass er bei 17 bis 200 gleiches spec. Gew. mit einer Lösung von 15 Grm. reinem trockenem Salpeter in 200 Grm. Wasser hat. Für jede anzuwendende Quantität Brunnenwasser ist die Normaltemperatur zu ermitteln, bei welcher der Schwimmer in dieser Lösung eben noch aufsteigt, auf Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Wasser aber niedersinkt. — Zur Lösung, die aus 20 Grm. des als Normalpulver angenommenen Pulvers von 75 pC. Salpetergehalt erhalten wird, wären 200 Milligr. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Salpetergehalt um

Schiefs-

1/15 oder um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. man von der Flüssigkeit, die aus 20 Grm. Pulver mit gehalts im 200 Grm. Wasser erhalten wird und annähernd 215 Grm. wiegt, wie oben angegeben nur 1/5 oder 172 Grm. zur Untersuchung, so sind dieser nur 4/5. 200 oder 160 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Gehalt um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. Hiernach wird die Probeflüssigkeit Nr. 1, welche das an 75 pC. Salpeter im Pulver Fehlende ersetzen soll, so bereitet, dass man 20 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser löst; 7,017 Grm. derselben, welche auf der graduirten Saugröhre 1 Volumeinheit füllen müssen (die Volumeinheiten sind darauf indessen auch noch in Zehntheile getheilt), enthalten 160 Milligrm. reinen Salpeter, neben 6,857 einer Lösung, wie sie sich durch Behandeln von 20 Grm. Normalpulver mit 200 Grm. Wasser bilden müsste. Der Zusatz von je 1 Volumeinheit dieser Probeflüssigkeit Nr. 1 zu der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Flüssigkeit, damit die letztere bei der Normaltemperatur von gleichem spec. Gew. wie der Schwimmer werde, zeigt an, dass das untersuchte Pulver 1 pC. Salpeter weniger, als 75, enthält. – Die Probeflüssigkeit Nr. 2, welche einen Ueberschuss über 75 pC. Salpeter im untersuchten Pulver ausgleichen soll, wird durch Lösen von 10,184 Grm. Salpeter in 20 Grm. Wasser dargestellt; der Zusatz von je 7,017 Grm. derselben, gleichfalls 1 Volumeinheit der Saugpipette füllend, zu der wie oben angegeben erhaltenen Flüssigkeit, um sie auf gleiches specifisches Gewicht mit dem Schwimmer zu bringen, zeigt einen Mehrgehalt an Salpeter von 1 pC. tiber 75 in dem untersuchten Pulver an.

Boussingault (1) hat ein Verfahren beschrieben zur Ammoniak.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 257; im Ausz. Compt. rend. XXXVI. 814; Instit. 1853, 153; J. pharm. [3] XXV, 122; J. chim. méd. [3] IX, 337; J. pr. Chem. LIX, 317; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 391; Pharm. Centr. 1853, 869; Chem. Gaz. 1853, 317.

Ammoniak. Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wassern, im Regen-, Schnee-, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser. Es beruht darauf, dass ein selbst nur sehr wenig Ammoniak enthaltendes Wasser den ganzen Ammoniakgehalt bei der Destillation verliert, so dass er sich in den zuerst übergehenden Antheilen des Destillats wiederfindet. Boussingault destillirt das Wasser (1 Liter) mit der Vorsicht, dass Nichts überspritzen kann, in einem etwa zwei Liter fassenden und mit einer Trichterröhre zum Eingießen des Wassers versehenen Ballon, welcher mit einer mindestens einen Centimeter weiten Glasröhre und durch diese mit der gläsernen oder zinnernen Kühlröhre in Verbindung Wenn man 8/10 bis 9/10 des Wassers in den Ballon eingegossen hat, lässt man einige Cubikcentimeter einer Auflösung von frisch geglühtem Kalihydrat (zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure) nachfliessen, sodann den Rest des Wassers. Hat man 3/4 des Wassers (400 CC.) abdestillirt, so ist man sicher, alles Ammoniak im Destillat zu haben. Die Quantität dieses Ammoniaks ermittelt Boussingault volumetrisch nach dem von Péligot (1) angegebenen Verfahren. an Ammoniak reicheren Wasser wird eine verdünnte Schwefelsäure angewendet, welche in 1 Liter 61,250 Grm. SO<sub>3</sub>, HO enthält und von welcher also 10 CC. 0,212 Grm. Ammoniak neutralisiren; ferner eine verdünnte Lösung von Aetzkali, von welcher durch Versuche genau ermittelt ist, wie viele CC. derselben ein bestimmtes Volum der verdünnten Schwefelsäure neutralisiren. Es brauchen z. B. 10 CC. verdünnte Schwefelsäure, nachdem sie mit 40 bis 50 CC. Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Lackmustinctur roth gefärbt worden sind, 33,2 CC. der Kalilösung, damit die Farbe der Flüssigkeit ins Blaue spiele (die blaue Färbung der Flüssigkeit geht später wieder in Roth über; der zu treffende Punct, wo die Menge der

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 954.

brauchten Kalilösung notirt wird, ist der, wo die Flüs- Ammoniak. keit in ihrer ganzen Masse zuerst bläuliche Färbung gt); wenn 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure, die t ammoniakalischem Destillat versetzt und dann mit vas Lackmustinctur gefärbt wurden, nur 13,5 CC. Kaliung (entsprechend 4,066 CC. Schwefelsäure) bis zum itreten der blauen Färbung brauchen, so waren 10-4,066 5.934 CC. Schwefelsäure schon durch das in dem Delat enthaltene Ammoniak neutralisirt, und letzteres begt 0,1258 Grm. (10:0.212=5.934:0.1258). Bei geringem halt an Ammoniak nimmt man die Schwefelsäure und Kalilösung noch verdünnter. Damit diese Bestimmunn an ihrer Schärfe nichts einbüßen, empfiehlt Boussinult, die verwendeten Glasgefässe vorher mit concentrirter hwefelsäure zu behandeln, da namentlich noch nicht geuchtes Glas leicht Alkali an saure Flüssigkeiten abgiebt; ı die alkalische Lackmustinctur, von welcher man zur rbung desselben Volums der Säure stets eine gleiche zahl Tropfen nimmt, noch empfindlicher zu machen, het man ein bestimmtes Volum durch eine Säure, und sodann ein gleiches Volum der nicht gerötheten Tincr zu, bis man durch Wiederholung dieser Operation eine r sehr wenig alkalische Flüssigkeit erhält. Um endlich ie raschere Vermischung der Flüssigkeiten zu bewerkilligen, was die Erkennung des Umschlags der Färbung eichtert, ist es rathsam, das Kalihydrat in einer gesättig-1 Auflösung von schwefels. Kali aufzulösen. Bei Verchen, wo reinem (ammoniak- und kohlensäurefreiem) asser bekannte Mengen Ammoniak oder Ammoniaksalz gesetzt wurden, liess sich nach dem angegebenen Veriren die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen nmoniaks auf weniger als 1/10 Milligrm. wiederfinden. n geringer Zusatz von Leim bei der Destillation des assers mit Kalihydrat hatte keine erhebliche Vermehig des Ammoniaks zur Folge.

Bineau (1) theilt der Academie der Wissenschaften in Paris mit, dass er schon 1851 den Ammoniakgehalt des Wassers auf volumetrischem Wege ermittelt habe.

Aschenanalyse. Wittstein (2) hat eine von ihm befolgte Methode zur Analyse von Pflanzenaschen beschrieben, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen.

Bestimmung

L. Smith (3) empfiehlt zum Aufschließen von Silicaten, in welchen Alkalien zu bestimmen sind, ein Gemenge von kohlens. Kalk und Flusspath. Das hinreichend fein pulverisirte Mineral wird in einem Porcellanmörser mit 1 Th. Flusspath und 4 bis 5 Th. gefälltem kohlens. Kalk gemengt, und das Gemenge in einem geräumigen Platintiegel, welcher in einem bedeckten Thontiegel sitzt, eine halbe bis eine ganze Stunde zum starken Glühen erhitzt. Zirkon, Cyanit, Beryll, Topas, Spodumen, Margarit, Margarodit, Feldspathe wurden in dieser Art vollkommen zersetzt. Die geschmolzene Masse sammt Platintiegel wird sodann mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung zur Trockne verdampft, der mit etwas Salzsäure befeuchtete Rückstand in heißem Wasser aufgelöst und mittelst einer concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak gefällt. Der körnig gewordene Niederschlag wird abfiltrirt, und die abgelaufene, durch Verdampfen auf ein geringeres Volum gebrachte Flüssigkeit, welche die Alkalien und geringe Mengen von alkalischen Erden enthält, einige Zeit gekocht, um das kohlens. Ammoniak zu entfernen. Zur Zerstörung des vorhandenen Salmiaks versetzt nun Smith (vgl. S. 640) die Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure (etwa dem Dreifachen des vorhandenen Salmiaks) und erhitzt bis nahe zum Sieden, wo bald eine rasche Gasentwickelung eintritt. Man verdampft die Flüssigkeit zuerst in einem Kolben, sodann in einer Porcellanschale, auf welche ein Trichter gestülpt ist,

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1039. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 344; Pharm. Centr. 1853, 761. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 234; Chem. Gaz. 1853, 252; J. pr. Chem. LIX, 159; Pharm. Centr. 1853, 373.

zur Trockne, indem man zuletzt noch etwas stärker erhitzt, Beatimmang von Alkalien. löst sodann den Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak, und verdampft nochmals nahe zur Trockne. Der Rückstand wird nun in etwas Wasser gelöst, filtrirt, das verdampfte Filtrat zur Entfernung der geringen Menge von Salmiak stärker erhitzt, und die Salzmasse sodann mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 2 Th. Wasser) gekocht und dann wie gewöhnlich in neutrales schwefels. Salz verwandelt. Bei Anwesenheit von Magnesia wird diese Erde, nach dem ersten Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure, durch Kalkwasser ausgefällt.

In einer späteren Mittheilung (1) empfiehlt Smith, die schwefels. Salze der Alkalien in Chlormetalle in der Art überzuführen, dass man die Lösung derselben mit essigs. Bleioxyd fällt, das erwärmte Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure eintrocknet und dann stärker erhitzt. Statt des essigs. Bleioxyds könne auch eine heisse Lösung von Chlorblei angewendet werden, wo dann der Zusatz von Salzsäure wegfällt.

Zur vorläufigen qualitativen Erkennung der in einem Mineral vorhandenen Alkalien versetzt Smith eine sehr kleine Menge der bei der quantitativen Untersuchung erhaltenen Chlormetalle auf einer erwärmten Glasplatte mit einem Tropfen Platinchlorid; es bilden sich zuerst die occtaëdrishen Krystalle des Kaliumplatinchlorids, sodann bei vorsichtigem Eintrocknen am Rande des Tropfens die nadelförmigen Krystalle des Natriumplatinchlorids (2). Bei

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 53; Chem. Gaz. 1853, 333; J. pr. Chem. LX, 244; Pharm. Centr. 1853, 828. — Wittstein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 179) hat gezeigt, daß beim Glühen eines Gemenges von schwefels. Kali, schwefels. Natron und schwefels. Lithion mit Salmiak nach H. Rose's Methode (Jahresber. f. 1852, 714) die Umwandlung der beiden ersteren schwefels. Salze in Chlormetalle durch die Gegenwart von schwefels. Lithion sehr erschwert werde. — (2) Vgl. auch Andrews' Angaben im Jahresber. f. 1852, 727. Smith giebt an, dieses Verhalten schon 1850 gekannt måd angewendet zu haben.

Bestimmung Anwesenheit von Chlorlithium ist, wegen seiner Zerhiels-von Alkalien. lichkeit, die Erkennung des Natrons erschwert, und es mus dann das Chlorlithium mit einer Mischung von wasserfreien Aether und Alkohol zuerst entfernt werden.

> Der in der ersten Mittheilung (S. 660) zur Aufschließung der Silicate empfohlenen Mischung von kohlens. Kalk und Flusspath zieht Smith jetzt eine Mischung von 5 bis 6 Th. kohlens. Kalk und 1/2 bis 3/4 Salmiak auf 1 Th. des Minerals vor, welche nach 1/2 bis 3/4 stündigem Glühen jedes Silicat zersetze. Aus der so behandelten Masse lassen sich die Alkalien durch Wasser zum größten Theil ausziehen, vollständiger beim nochmaligen Glühen des in Wasser ungelösten Antheils mit etwas Salmiak. Wenn es sich darum handelt, in einer und derselben Menge des Minerals alle Bestandtheile zu bestimmen, so bewirkt Smith die Aufschließung durch eine Mischung von 3 bis 4 Th. kollens. Baryt und 2 Th. Chlorbaryum.

> Smith (1) hat ferner gefunden, dass Chlorkalium oder Chlornatrium mit dem 6 bis 7 fachen Gewicht Salpetersäure erwärmt so leicht und vollständig in salpeters. Salze verwandelt werden, dass die Lösung nach 20 Minuten chlorfrei ist. Die Umwandlung der salpeters. Salze in Chlormetalle gehe weniger leicht vor sich. Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien erwärmt Smith die salpeters Salze der letzteren, unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser, mit krystallisirter Oxalsäure, wo bei 55 bis 68° unter reichlicher Gasentwickelung alle Salpetersäure entfernt ist. Die Redaction des Journ. f. pract. Chemie bemerkt hierzu, dass diese Trennungsweise der Magnesia von den Alkalien von E. Mitscherlich schon seit 9 Jahren angewendet wird. Nach einer Mittheilung von Wolcott Gibbs (2) ist die von Smith beobachtete Umwandlung der Chlormetalle in salpeters. Salze (3) ihm ebenfalls schon frü-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 373; J. pr. Chem. LXI, 182. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 416. - (3) Vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., 1, 767.

r bekannt gewesen; die Verwandlung der salpeters. Salze im Kochen mit Salzsäure werde sehr erleichtert durch nen Zusatz von Zinnchlorür, dessen Ueberschufs durch hwefelwasserstoff wegzunehmen sei.

C. v. Hauer (1) fällt zur Trennung der Magnesia von Trennung der n Alkalien die erstere mittelst arsens. Ammoniak; der ederschlag wird als 2 MgO, NH4O, AsO<sub>5</sub> + HO (bei 0° getrocknet) gewogen. Zur Entfernung der überhüssig zugesetzten Arsensäure reducirt man zuerst dieselbe ittelst schwefliger Säure, Oxalsäure oder Ameisensäure, und Ilt nach dem Ansäuern der Lösung die arsenige Säure ittelst Schwefelwasserstoff, oder man versetzt die Lösung it Schwefelammonium und fällt nun das Schwefelarsen irch Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure. as zur Trockne verdampfte Filtrat wird zur Entfernung n jeder Spur des Arsens unter Zusatz von etwas Salmiak glüht.

Nach H. Sainte-Claire Deville (2) läfst sich Hydraulischer Kalk, rch Anwendung von salpeters. Ammoniak aus hydraulinem Kalk der kohlens. Kalk und die kohlens. Magnesia sziehen, ohne dass der Thon oder die ihn begleitenden aterien zersetzt werden; ebenso werde in einem Cement rch Entziehung des freien Kalks das Thonerde-Kalksilicat olirt. In der Siedhitze löst das salpeters. Ammoniak den hlens. Kalk und die kohlens. Magnesia unter Entwickelung n kohlens. Ammoniak auf; der rückständige Thon wird wogen und demselben vor jeder weiteren Operation das sen durch Erhitzen in einem Strom von salzs. Gas entgen. Der freie Kalk in Cementen wird schon in der ilte durch eine Auflösung von salpeters. Ammoniak auszogen.

Schacht (3) beschreibt einige Versuche, welche zei-

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst., IV. Jahrg., Nr. 4, 863. -Compt. rend. XXXVII, 1001; J. pr. Chem. LXII, 81; Pharm. Centr. 14, 72. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 189.

Wasser zum Sieden erhitzt erst dann ein arsenhaltiges Destillat liefert, wenn der Retorteninhalt eine Temperatur von 113 bis 113,05 erlangt, und dass bei der Behandlung arsenhaltiger thierischer Materien mit verdünnter Salzsäure und chlors. Kali kein Arsen durch Verflüchtigung verloren gehe.

Malaguti und Sarzeau (1) empfehlen zur Auffindung von Arsen in großen Massen organischer Materie die Behandlung derselben mit Königswasser und Abscheidung des Arsenchlorurs durch Destillation. Die zuvor zerkleinerte und theilweise getrocknete Masse wird in einer geräumigen Retorte, deren Hals unter Wasser taucht, mit einem dem der frischen Substanz gleichen Gewicht Königswasser erwärmt, bis alle Substanz der Organe verschwunden und nur Fett übrig ist. Die sorgfältig von letzterem getrennte Flüssigkeit wird sammt dem auf 1/4 verdampften Waschwasser in einer Retorte bei guter Abkühlung bis auf //10 des ursprünglichen Volums abdestillirt. Aus dem Destillat fällt man das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff. Das ausgewaschene Schwefelarsen wird in verdünntem Ammoniak gelöst, diese Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt und nach nochmaligem Eintrocknen mit heißem Wasser gewaschen. Diese Lösung prüft man sodann im Marsh'schen Apparate. - In den Rückstand der Destillation, wie auch in dem unzersetzt gebliebenen Fett, fanden Malaguti und Sarzeau niemals Arsen durch Anwendung von Schwefelwasserstoff. Ermittelung der Menge des Arsens leiten sie das im App rate von Marsh entwickelte Gas durch eine Röhre, welche an zwei mit Messingblech umgebenen Stellen mit Asbest gefüllt und durch Spirituslampen stark erhitzt sind; die nach beendigter Operation abgeschnittenen Röhrenstücke werden mit und ohne Arsenring gewogen. Bei vergleichenden Ver-

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIII, 27; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 107.

suchen über die Quantität an Arsen, die nach verschiedenen Arsen. Methoden erhalten werden kann, fanden Malaguti und Sarzeau, dass bei allen ein Verlust statt finde, der aber bei Anwendung von Königswasser etwas geringer sei, als bei Anwendung von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpeter zur Zerstörung der thierischen Materie.

Eine Reclamation von H. Gaultier de Claubry (1) bezüglich der früheren Anwendung des Königswassers zu dem oben angeführten Zweck beantworten Malaguti und Sarzeau (2) dahin, dass das Neue in ihrem Verfahren nicht in der Anwendung des Königswassers, sondern in der Verflüchtigung des Arsens als Arsenchlorür durch Destillation liege. Der schönen Versuche von F. C. Schneider (3) wird von den französischen Chemikern mit keinem Worte gedacht.

H. Struve (4) empfiehlt das molybdäns. Ammoniak als Mittel einerseits zur Erkennung von Arsenflecken, und andererseits, um Arsen in eine Verbindung überzuführen, welche im Apparat von Marsh leicht geprüft werden kann. Schon im Jahresbericht f. 1851, S. 630 ist das von Sonnenschein und von Struve beobachtete Verhalten der Arsensäure zu molybdäns. Ammoniak erwähnt worden. Erwärmt man eine Lösung von Arsensäure mit einem großen Ueberschufs einer Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure, so scheidet sich (wie bei Phosphorsäure, nur dass bei dieser das Erwärmen nicht erforderlich ist) ein gelber Niederschlag in ausgebildeten Dodecaëdern ab, welcher in Säuren und verschiedenen salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich ist; concentrirte Schwefelsäure löst ihn nur in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder trübt. Dieser Niederschlag enthält neben fünffach-molybdäns. Ammoniak etwa 7 pC.

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIII, 209. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 296. — (3) Jahresber. f. 1851, 630. — (4) Petersb. Acad. Bull. XI, 136; J. pr. Chem. LVIII, 493; Pharm. Centr. 1854, 97; Pharm. J. Trans. XIII, 82; Chem. Gaz. 1854, 158.

Arsen. Arsensaure. Beim Erhitzen für sich zerfällt derselbe in Wasser, Ammoniak, sublimirende arsenige Säure und zurückbleibendes Molybdänoxyd; beim Erhitzen mit Kohle sublimirt metallisches Arsen, woran der Arsengehalt leicht erkannt werden kann. Mit Zink, Schwefelsäure und Wasser entwickelt die gelbe Verbindung erst nach längerer Zeit (1/4 Stunde) Arsenwasserstoff, augenblicklich aber, wenn man sie vorher durch ein Alkali, am besten Ammoniak, oder durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. -Zur Erkennung eines Arsenspiegels in einer Röhre oder auf einer Porcellanfläche löst man denselben in der Wärme in wenig concentrirter Salpetersäure, verdünnt mit einige Tropfen Wasser, fügt sodann einen großen Ueberschufs der Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure zu und erhitzt zum Sieden. Rührte der Fleck von Arsen her, so entsteht entweder sogleich oder auch nach einigem Stehen ein gelber Niederschlag; durch gelinde Digestion wird die Bildung des Niederschlags beschleunigt. Struve giebt an, dafs Lösungen, die nur 1/30000 Arsensäure enthalten, noch einen deutlichen Niederschlag geben; bei 1/60000 Arsensäure trat die Reaction nicht mehr ein. Zur Prüfung von Zim oder Antimon auf einen Arsengehalt behandelt man das Metall mit Salpetersäure und verfährt mit der Lösung wit oben angegeben. - Um bei gerichtlichen Untersuchungen aus irgend einer Lösung das Arsen in einer Form auszuscheiden, die im Marsh'schen Apparate geprüft werden kann, behandelt Struve die zu untersuchenden Substanzen mit chlors. Kali und Salzsäure bis zur Zerstörung der ofganischen Materie, und vermischt nun die klare, auf ein kleines Volum verdampfte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem Ueberschufs der Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure. Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Dieser Niederschlag enthält, wenn bei seiner Bildung jede Erwärmung vermieden wurde, nur phosphor-molybdäns. Ammoniak und keine Spur von Arsen-

saure. Er wird nur dann weiter geprüft, wenn man nicht sicher ist, dass er sich ohne Erwärmung bildete, in welthem Fall er geringe Mengen von Arsensäure enthalten tann. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit rhitzt man bis zum Sieden und digerirt einige Zeit in der Warme von Neuem, bis ein gelber Niederschlag entsteht, welcher eben so wie der erste gesammelt wird. Er enthält 1eben wenig phosphor-molybdäns. Ammoniak zum größten Fheil, wenn Arsen in der zu prüfenden Substanz zugegen war, arsen-molybdäns. Ammoniak. Man löst einen Theil fieses Niederschlags in Ammoniak und prüft sodann diese Lösung im Apparat von Marsh auf einen Gehalt von Arsen.

H. Rose (1) hat das Verhalten der Arsen- und Anti- Reduction nonverbindungen gegen Cyankalium, so weit es in analyti-und Antimon scher Hinsicht von Wichtigkeit ist, genauer untersucht.

Das Arsen wird bekanntlich beim Schmelzen mit Cyantalium aus seinen Verbindungen zuerst reducirt, dann ver-Hichtigt, wesshalb seine quantitative Bestimmung auf dieem Wege nicht gut ausführbar ist; für qualitative Untersuchungen auf Arsen ist das Cyankalium schon längere Zeit als treffliches Reductionsmittel im Gebrauch.

Schwefelarsen, und zwar AsS, wie AsS, giebt in der cleinsten Menge in einer Glasröhre mit Cyankalium gechmolzen einen Spiegel von metallischem Arsen; es wird sber nur ein Theil des Arsens reducirt und verflüchtigt. tenn neben Schwefelcyankalium entsteht auch ein Schwe-Elsalz des Arsens, aus welchem durch Cyankalium kein Letall reducirt wird. Verdünnte Säuren fällen aus der Lösung der geschmolzenen Masse unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen. Schmilzt man Schwefelarsen, welches mit Schwefel gemengt ist, mit Cyantalium, so wird kein Arsenspiegel gebildet. Auch leicht

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 193; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 441; J. r. Chem. LX, 159; Pharm. Centr. 1853, 593; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 197; Instit. 1853, 404; Chem. Gaz. 1858, 898.

reducirbare Metalle können durch ihre Gegenwart die Subliund Antimon mation des Arsens und die Abscheidung desselben ganz oder theilweise verhindern, sofern das Arsen sich mit dem reducirten Metall verbindet und diese Verbindung nur bei einem gewissen Ueberschuss einen Theil des ersteren ab-Arsenigs. Kupferoxyd giebt beim Schmelzen mit-Cyankalium nur einen geringen Arsenspiegel, und nach Zusatz von mehr Kupferoxyd gar keinen. In einem Gemenge von arsens. Natron mit überschüssigem Bleioxyd wird zwa durch Schmelzen mit Cyankalium alles Arsen zugleich madem Blei reducirt, aber ohne Bildung eines Arsenspiegel Arsens. Bleioxyd liefert, mit Cyankalium geschmolzen, viel sublimirtes Arsen, nach Zusatz von viel Bleioxyd aber nicht mehr. Fein zertheiltes, mit Schwefelarsen AsS, gemengtes Schwefelblei giebt beim Schmelzen mit Cyankalium einen schwachen Arsenspiegel; hat man aber das Gemenge der beiden Schwefelmetalle vorher geschmolzen oder nur bis zum Zusammensintern erhitzt, so zeigt sich mit Cyankalium kein sublimirtes Arsen mehr. Ebenso wird die Bildung von sublimirtem Arsen verhindert, wenn arsens. Natron mit Cyankalium bei Gegenwart von viel Silberoxyd, Gold, Eisenoxyd, Nickel- oder Kobaltoxydul zusammengeschmolzen wird; bei Anwesenheit von Manganoxyd, Manganoxydoxydul oder Zinkoxyd, die nicht von Cyankalium reducirt werden, entsteht dagegen ein starker Arsenspiegel. Eine Legirung von Zink mit wenig Arsen giebt kein metallisches Arsen Mit viel Wismuthoxyd gemengtes arsens. Natron liefert einen Arsenspiegel, obwohl das Oxyd ganz reducirt wird Von keinem Metall läfst sich aber das Arsen so vollständig durch blosses Erhitzen trennen, wie vom Antimon, und selbst die kleinsten Mengen von Arsen, die in einer Antimorverbindung enthalten sind, werden beim Schmelzen mit Cyankalium noch verflüchtigt. Auch im Schwefelantimon lässt sich ein sehr kleiner Gehalt an Schweselarsen leick mittelst Cyankalium entdecken; im käuflichen Antimonium crudum dagegen ist diess aber desshalb nicht möglich, weil

larin gewöhnlich noch andere Schwefelmetalle, namentlich Reduction ichwefelblei, vorhanden sind, deren Metalle, nach der Re-und Antimon uction durch Cyankalium, das Arsen in höherer Tempeatur nicht abgeben. - Aus den Verbindungen der Arsensure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia nd der Thonerde lässt sich das Arsen mittelst Cyankalium sicht reduciren und als Spiegel erhalten.

Das Antimon wird in den antimons. Alkalien durch chmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt und schmilzt abei fast ganz zu einer großen Kugel zusammen. Zu uantitativen Bestimmungen ist jedoch dieses Verfahren icht anwendbar, weil eine kleine Menge des Metalls wähend des Schmelzens verflüchtigt wird, wie H. Rose vernuthet, als Antimonwasserstoff durch die Feuchtigkeit des Aus dem Schwefelantimon, und zwar aus vankaliums. llen Modificationen desselben, wird das Antimon durch ichmelzen mit Cyankalium nur unvollständig reducirt; neben chwefelcyankalium entsteht ein Schwefelsalz des Antimons. velches durch Cyankalium nicht zersetzt wird. Aus dem chlippe'schen Salz, oder aus einem Gemenge von Schweel mit kohlens. und antimons. Alkali, wird durch Zusamzenschmelzen mit Cyankalium kein Metall abgeschieden (1).

(1) H. Rose (Pogg. Ann. XCI, 104; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 853, 781; J. pr. Chem. LXI, 188; Pharm. Centr. 1854, 133; Instit. 854, 146) hat seine Versuche über das Verhalten des Cyankaliums auch uf die Verbindungen des Wismuths, Blei's und Zinns ausgedehnt. - Wisauthoxyd wird durch Schmelzen mit Cyankalium so vollständig zu Metall educirt, dass man sich dieser Methode zur quantitativen Bestimmung des detalls in seinen Oxyden bedienen kann. Auch aus dem Schwefelwismuth rird das Metall unter Bildung von Schwefelcyankalium vollständig abgechieden. - Aus Bleioxyd und schwefels. Bleioxyd (bei letzterem ohne Bildung von Schwefelcyankalium) wird durch Cyankalium alles Metall educirt; bei Schwefelblei bleibt aber ein kleiner Theil des letzteren inzersetzt, der sich beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser Le Pulver abscheidet. - Zinnoxyd verwandelt sich beim Schmelzen mit yankalium in kleine Körner von Metall; behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so wird bei längerer Berührung mit dem reducirten Metall ein beträchtlicher Theil des Zinns wieder gelöst. Am vollständigVerhalten des Schwefelarsens su kohlens. Alkali.

Auch über das Verhalten des Schwefelarsens gegen kohlens. Alkalien hat H. Rose (1) Versuche angestellt. -Schmilzt man Dreifach-Schwefelarsen, AsS, mit kohlens. Alkali in einer Glasröhre, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen; die geschmolzene Masse enthält neben arsens. Alkali ein Schwefelsalz aus Fünffach-Schwefelarsen und dem Schwefelalkalimetall (5 AsS<sub>3</sub> = 2 As + 3 AsS<sub>4</sub>) Beim Schmelzen des Gemenges von Schwefelarsen und kohlens. Alkali in einem Strom von Wasserstoff ist der Arsenspiegel stärker, wiewohl nicht alles Arsen verflüchtigt wird Denn das sich bildende Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelalkalimetall wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht zersetzt, sondern nur das gleichzeitig entstehende arsens Alkali; dieses letztere Salz verwandelt sich zuerst in arsenigs. Salz, dann in Alkalihydrat. Schmilzt man Fünffach-Schwefelarsen, AsS, mit kohlens. Alkali, so erhält man kein Sublimat von metallischem Arsen; ohne Abscheidung von Metall entsteht, neben arsens. Alkali, ein Schwefelsalz Es ist diess das beste Mittel, um Dreifach-Schwefelarsen von Fünffach-Schwefelarsen zu unterscheiden. Auch beim Schmelzen von Dreifach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali und überschüssigem Schwefel, für sich oder in einem Strom von Wasserstoff, wird kein metallisches Arsen abgeschieden;

sten erreicht man die Abscheidung des Zinns durch Behandlung der Masse mit verdünntem Alkohol, bei möglichst kurzer Berührung mit dem Wasserfreies Zinnoxydul wird nur schwierig von schmelzendem Cyankalium reducirt, da es davon nicht benetzt wird. Zinnchlorur wird vollständig reducirt, bei einem Gehalt an Oxydul hinterlässt aber die geschmolzene Masse neben metallischem Zinn auch braunes Zinnsulfür verwandelt sich beim Schmelzen mit Cyankalium unter Abscheidung von Metall in Zinnsulfid, welches mit dem gebildeten Schwefelkalium ein Schwefelsalz bildet. Das nämliche, durch Cyankalium nicht weiter zersetzbare Schwefelsalz entsteht, ohne Abscheidung von metallischem Zinn, beim Zusammenschinelzen von Zinnsulfid (Musirgold) mit Cyankalium. Schwefelcyankalium wird hierbei nicht gebildet. - (1) Pogg. Ann. XC, 565; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 713; J. pr. Chem. LXI, 112; Ann. Ch. Pharin. LXXXVIII, 401; Pharm Centr. 1854, 46; Instit. 1854, 146.

schmilzt man aber Fünffach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali in einem Wasserstoffstrom, so erhält man einen Arsenspiegel, sofern aus dem gebildeten arsens. Alkali Metall reducirt wird, während das Schwefelsalz unzersetzt bleibt. Die Abscheidung von Arsen aus dem sich bildenden arsens. Alkali findet auch statt, wenn man Fünffach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali und Kohle zusammenschmilzt.

J. Löwenthal (1) hat durch Versuche ermittelt, dass das Zinn von Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Kupfer, nicht aber von Eisen, nach dem von ihm schon früher (2) angegebenen Verfahren mittelst eines Alkalisalzes quantitativ getrennt werden könne. Bei Baryt und Kalk geschah die Fällung kalt mit salpeters. Ammoniak, bei den übrigen Oxyden mit schwefels. Natron. indem in den letzteren Fällen der Niederschlag noch mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen wurde.

Die Bestimmung des Zinns mittelst einer titrirten Auflösung von übermangans. Kali (Penny (3) wendet chroms. Kali an) hält Saint-Léger (4) für sehr genau, da die vollendete Ueberführung des Oxyduls in Oxyd sehr deutlich an der Farbe zu erkennen sei. Das Zinn wird in salzs. Lösung durch Zusatz von Zink in Chlorür verwandelt. Bei Anwesenheit von Eisen seien zwei Bestimmungen zu machen, einmal mit der durch Zink in neutraler Lösung vom Zinn befreiten Flüssigkeit, sodann mit der eisenhaltigen Zinnlösung.

Zur Nachweisung von Molybdänsäure empfiehlt Hir- Molybdanzel (5) eine mit freier Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung, welche in einer Molybdänsäure enthaltenden Flüssigkeit eine kornblumenblaue Farbe hervorrufe, die sich mehrere Tage erhalte. Eine Auflösung von Wolframsäure (in Phosphorsäure) färbe sich damit nur blass braungelb.

Zinn.

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 257. — (2) Jahresber. f. 1852, 736. — (3) Jahresber. f. 1851, 633. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 20; J. pr. Chem. LX, 61. - (5) Zeitschr. Pharm. 1853, 26.

Eisen.

A. Dollfus (1) giebt an, dass eine Auslösung von salicyliger Säure und namentlich von Salicylsäure ein viel empfindlicheres Reagens auf Eisenoxyd sei, als Schweselcyankalium. Während letzteres bei 64000 facher Verdünnung nur noch eine äußerst schwache Reaction zeige, gebe salicylige Säure oder Salicylsäure noch eine deutliche violette Färbung, die sogar noch bei 572000 facher Verdünnung als violetter Schimmer zu beobachten sei. Die Reaction bleibe aber aus bei Gegenwart freier Säuren, selbst von Essigsäure, so wie wenn das Eisenoxyd an nicht flüchtige organische oder anorganische Säuren gebunden sei.

Eisenoxydul.

Nach Oppermann (2) lässt sich das Eisenoxydul, bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper, volumetrisch mittelst einer titrirten Chlorkalklösung bestimmen. Die letztere enthält in 1 CC. 0,005 Grm. Chlor und wird in die mit Indiglösung gebläute und schwach saure Auslösung des Eisenoxyduls getröpfelt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Von dem verbrauchten Volum zieht man so viel ab, als nöthig ist, um die Menge Indiglösung zu entfärben, die zur Bläuung der Lösung verwandt wurde. Statt der Indiglösung lässt sich auch rothes Blutlaugensalz zur Erkennung der vollendeten Oxydation anwenden. Das Verfahren ist dasselbe, wie das chlorimetrische nach Otto.

Phosphors. Elsenoxyd. Nach Versuchen von A. B. Northcote und A. H. Church (3) läfst sich dem gefällten phosphors. Eisenoxyd durch Kochen mit einem genügenden Ueberschufs von Aetzkali alle Phosphorsäure entziehen. Sie empfehlen defshalb dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure. Einen etwaigen, von der Kalilauge abstammenden Thonerdegehalt entfernen sie mittelst kiesels. Kali's.

Eisenerze.

Mauve (4) beschreibt das von ihm zur Analyse ober-

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 202; J. pr. Chem. LX, 256. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 294. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VI, 53; Pharm. Centr. 1853, 391. — (4) Pharm. Centr. 1853, 297.

schlesischer Brauneisenerze angewendete Marguerite'sche Titrirverfahren.

Bezüglich einer von C. Morfitt und J. Booth (1) Gusselsen. beschriebenen Methode zur Analyse von Gusseisen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Nach J. Schiel (2) lässt sich das Mangan vom Eisen Trennung des Mangans, und Nickel trennen, wenn man durch die mit essigs. Natron Eisens und versetzte Lösung Chlor leitet, wo nur Manganhyperoxyd gefällt wird. Auch Kobalt wird unter diesen Umständen niedergeschlagen.

Bekanntlich ist das mit anderen Metalloxyden ge- Trennung mengte Chromoxyd bald löslich in Kali, bald unlöslich, und oxyda von andere an und für sich in Kali unlösliche Oxyde werden durch seinen Einfluss entweder mit dem Chromoxyd löslich, oder letzteres wird mit denselben unlöslich. Northcote und Church (3) haben die Verhältnisse festgestellt, unter welchen völlige Lösung oder völlige Fällung der gemengten Oxyde stattfindet. Sie fanden, dass völlige Lösung eintritt, wenn dem Chrom, als Oxyd, 40 pC. Eisen, als Oxyd, oder 12,5 pC. Mangan, 20 pC. Kobalt, 25 pC. Nickel, als Oxydule, beigemengt sind; vollkommene Fällung tritt ein, wenn dem Chrom, als Oxyd, 80 pC. Eisen (als Oxyd?), 60 pC. Mangan, 50 pC. Kobalt oder 50 pC. Nickel als Oxydule beigemengt sind. Das mitgelöste Kobalt- und Nickeloxydul scheidet sich aber zuletzt wieder aus, und zwar nebst einem Antheil des Chromoxyds. Andere in Kali lösliche Oxyde ändern bei Gegenwart von Eisenoxyd ihre Löslichkeit in Kali nicht.

Oxyden.

Dexter (4) hat gefunden, dass die Trennung von Thonerde und Chromoxyd durch Schmelzen mit salpeters. und kohlens. Alkali stets unvollständig ist, sofern bei

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 368. 388. 411; J. pr. Chem. LXI, 30. 101. -(2) Sill. Am. J. [2] XV, 275; Chem. Gaz. 1853, 413; J. pr. Chem. LIX, 184. - (3) Chem. Soc. Qu. J. VI, 54; Pharm. Centr. 1853, 391. --(4) Pogg. Ann LXXXIX, 142; J. pr. Chem. LIX, 175; Pharm. Centr. 1853, 560.

des Chrom oxyds von anderen Oxyden.

dem nachherigen Zusatz von Salpetersäure ein Theil der entstandenen Chromsäure durch die salpetrige Säure reducirt und somit die Thonerde chromoxydhaltig wird. Auch durch Schmelzen mit chlors. und kohlens. Alkali erhält man kein besseres Resultat. Die Trennung gelingt aber vollkommen, wenn man die Oxyde wie gewöhnlich mit 2 Th. Salpeter und 4 Th. kohlens. Natron schmilzt, die Masse mit kochendem Wasser behandelt, viel chlors. Kali zufügt und sodann mit Salzsäure schwach übersättigt. Man verdampft nun, indem man von Zeit zu Zeit etwas chlors. Kali zufügt, und fällt nach der Wiederauflösung in Wasser die Thonerde mittelst kohlens. Ammoniak.

Erkennung

O. Henry (1) bestätigt eine Angabe von Mazade (2), von Nickel nad Koball. dass in dem eisenhaltigen Mineralwasser von Nérac (Ardèche) Kobalt und Nickel, sowie Titan und weniger bestimmt auch Zirkon enthalten sei. Zur Auffindung von Kobalt und Nickel in den ocherartigen Absätzen behandelt Henry dieselben mit Salzsäure, entfernt durch Verdampfen Titansäure, Zirkonerde und Kieselerde, und fällt die Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul enthaltende Lösung mit kohlens. Natron. Den einmal gewaschenen Niederschlag vertheilt man in kohlensäurehaltigem Wasser, welches nur die kohlens, alkslischen Erden, Nickel- und Kobaltoxydul aufnimmt. Versetzt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, so werden letztere Oxyde, oft sehr langsam, als Schwefelmetalle gefällt, die man nach vollständigem Absetzen abfiltrirt, in oxals, Salze verwandelt und, nach Laugier's Verfahren, durch Verdunstenlassen der ammoniakalischen Lösung der letzteren auf Nickel und Kobalt prüft.

Trennung

Wenn man ein Gemenge von Nickel- und Kobaltoxydul und Kobalt. in Blausäure und Kali löst, und die Lösung einige Zeit

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 805; Phil. Mag. [4] VII, 149; J. pr. Chem. LXII, 29; Pharm. Centr. 1853, 829. — (2) Jahresber. f. 1852, 401. 757.

Sieden erhält, so geht das Kobalt in Kobaltideyankalium, Trennung s Nickel in Nickelcyanürkalium über, aus welchem letz- und Kobait. en durch Quecksilberoxyd Nickeloxyd gefällt werden kann. hrend die Kobaltverbindung hierdurch nicht zersetzt Man erreicht, nach Liebig (1), denselben Zweck, nn man zu dem Zeitpunct, wo man das geschlämmte secksilberoxyd eintragen würde, statt dessen die erkaltete sung der beiden gemengten Cyanverbindungen mit Chlor ersättigt und den sich bildenden Niederschlag von Nickelanür durch Zusatz von ätzendem Alkali stets wieder in ıflösung bringt. Das Chlor hat auf die Kobaltidevanveridung keine Wirkung, während die Nickelverbindung reetzt und alles Nickel zuletzt als schwarzes Hyperoxyd fällt wird. - Eine Lösung von Kobaltoxydul in Cyanlium bleibt mit Alkali versetzt und mit Chlor übersättigt ar; der kleinste Nickelgehalt macht die Flüssigkeit hwarz. In der Wärme wird neben dem Nickelhyperyd auch Kobaltoxyd (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gefällt; ist die Flüssigkeit im Einleiten des Chlors stark alkalisch, so ist das gelte Nickelhyperoxyd ganz kobaltfrei.

Gellhorn (2) beschreibt ein von H. Schwarz (3) zink. gegebenes Verfahren zur Titrirung des Zinkgehalts in Die Erze werden im feingepulverten Zuınde geglüht, aus dem Rückstand durch ein Gemisch n ätzendem und kohlens. Ammoniak das Zinkoxyd agezogen, sodann letzteres mit Schwefelammonium ausfällt, und das vollkommen mit ammoniakhaltigem Wasr ausgewaschene Schwefelzink sammt dem Filter mit senchlorid in einem Becherglas übergossen, wo, nach der which ung:  $ZnS + Fe_2Cl_3 = 2 FeCl + S + ZnCl$ , auf je Aeg. Zink zwei Aeg. Eisenchlorür entstehen, die man ttelst übermangans. Kali's titrirt. - Nach der Zersetzung

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 128. — (2) Pharm. Centr. 1853, 1. - (3) Dessen pract. Anleit. 2n Massanalysen, 2. Aufl., 125.

des Schwefelzinks durch das Eisenchlorid fügt man Salzsäure zu und digerirt, um ein klares Filtrat zu erhalten.

Trenning von Zink und Kupfer. Bobierre (1) trennt das Zink vom Kupfer bei Anlysen von Messing oder ähnlichen Legirungen durch starkes Erhitzen derselben in einem Wasserstoffstrom. Man bringt die in einem Porcellanschiffchen befindliche Legirung, oder das Gemenge der Oxyde, in ein Porcellanrohr, das man ¾ Stunden lang, während ein rascher Strom von Wasserstoff durchgeleitet wird, zum Rothglühen erhitzt. Das zurückbleibende, zu einem Kügelchen geschmolzene Kupfer wird gewogen; einen etwaigen Zinngehalt desselben trennt iman durch Behandlung mit Salpetersäure. Enthält die Legirung Blei, so kann dieses, wie Bobierre in einer etwas späteren Mittheilung (2) angiebt, durch Anwendung einer sehr hohen Temperatur mit dem Zink ebenfalls völlig verflüchtigt werden.

Die Analyse von Messing lässt sich, nach der Angabe von H. Sainte-Claire Deville (3), leicht nach dem folgenden Verfahren ausführen, welches darauf beruht, dass Kupferoxyd durch Wasserstoffgas schon bei 250°, Zinkoxyd aber noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases reducirt wird. — Man löst das Messing in Salpetersäure, scheidet die geringe Menge von Kieselerde und Zinnoxyd ab, und verdampft die Lösung in einer mit Deckel versehenen tarirten Platinschale; nach dem Glühen wägt man die rückständigen Oxyde. In einer kurzen, an einem Ende ausgezogenen und sammt einem eingeschobenen Platinschiffchen tarirten Glasröhre erhitzt man nun die ganze Menge oder einen Theil der Oxyde im Wasserstoffstrom mit der einfachen Spirituslampe längere Zeit. Nach Verjagung des Wassers bestimmt man das Gewicht. Messing, welches nur Spuren anderer Metalle enthält, und wenn man nur approximative Zahlen haben will, giebt der

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 224. 736; Instit. 1858, 42; J. chim. méd. [8] IX, 209. — (2) J. chim. méd. [8] IX, 347. — (8) Instit. 1853, 93.

ewichtsverlust, mit 5 multiplicirt, auf 1 pC. genau die Trennung lenge des Kupferoxyds im Gemenge der Oxyde, und folg- und Kupfer. ch die Zusammensetzung des Messings selbst an. enaueren Analysen digerirt man den Inhalt des Platin-:hiffchens bei völligem Luftabschlus mit sehr verdünnterchwefelsäure, welche man vorher zum Sieden erhitzte nd unter Einströmen von Wasserstoff erkalten liefs. Nach uflösung des Zinkoxyds wascht man das abgeschiedene upfer durch Decantiren mit kochendem Wasser. nkhaltige Lösung wird verdampft, das schwefels. Zinkoxyd ach schwachem Erhitzen mit der Spirituslampe, und das sammelte Kupfer nach seiner Verwandlung in Oxyd, swogen. Den Eisengehalt des Zinks findet man durch albstündiges Glühen des schwefels. Salzes, Auflösen in 7asser und Kochen des Rückstandes mit concentrirtem lpeters. Ammoniak, wo Eisenoxyd rein zurückbleibt. as Kupferoxyd wird, zur Trennung von einem etwaigen leigehalt, mit Schwefelsäure befeuchtet, das schwefels. alz geglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt; den iegelinhalt behandelt man sodann mit concentrirter Salzare, verdampft etwas und vermischt mit Alkohol, wo hwefels. Bleioxyd ungelöst bleibt. Enthält das Messing rsen, so verdichtet sich dasselbe bei der Reduction vor m Wassertropfen.

D. Forbes (1) hat einige Versuche angestellt über Trennung e Möglichkeit, Nickel und Kupfer in Form der geglühten und Nickel. chwefelmetalle quantitativ zu bestimmen Da, wie er idet, Schwefelnickel und Schwefelkupfer beim Glüm in ein Gemenge von Halb-Schwefelmetall (M2S) und on Oxyd (MO) mit nur wenig schwefels. Salz (das durch rhitzen mit kohlens. Ammoniak zerstört werden kann) pergeht, so berechnet er die Menge des Metalls aus dem lührückstand in derselben Weise, als wenn er nur Oxyd ıthielte.

<sup>(1)</sup> Edinb. Phil. J. LV, 131; Chem. Gas. 1853, 276.

Trennung des Kupfers von Zink und Nickel

Flajolot (1) empfiehlt zur Trennung einiger Metalloxyde, und insbesondere des Kupfers vom Zink und Nickel, desselben Metalls vom Quecksilber und Wismuth, des Mangans und Kobalts vom Nickel und Zink, die nachstehenden Methoden. Er findet, wie Rivot und Bouquet (2), dass das Kupfer vom Zink aus saurer Lösung nur unvollständig geschieden werden könne; dagegen gelinge diess vollkommen mittelst unterschwefligs. Natron. Man erhitzt die, an besten nur freie Schwefelsäure enthaltende und mit Wasser verdünnte Lösung zum Sieden und fügt eine wässerige Lösung von unterschwefligs. Natron zu, so lange noch ein schwazer Niederschlag erfolgt. Das abgeschiedene, sich an der Luft nicht oxydirende Schwefelkupfer, Cu,S, wird abfiltrirt, mit heißem Wasser gewaschen und wie gewöhnlich in Kupferoxyd verwandelt. Das meist nicht ganz reine, käusliche unterschwefligs. Natron wird vor seiner Anwendung mit etwas kohlens. Natron versetzt und filtrirt. In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die noch darin enthaltenen Oxyde nach bekannten Methoden, nachdem man durch Kochen mit Salpetersäure die noch vorhandene niedrigere Sauerstoffsäure des Schwefels zerstört hat. - Eine andere Fällungsmethode des Kupfers beruht auf der Unlöslichkeit des Kupferjodurs. Cu.J. in verdünnter Schwefelsäure, welche überschüssige schweflige Säure enthält. Die durch Verdampfen vom Säureüberschuss befreite salpeters. klare und verdünnte Lösung der kupferhaltigen Verbindung wird zuerst mit schwefliger Säure, und sodann mit einer Lösung von Jod in schwefliger Säure nach und nach versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach 12 stündigem Absetzenlassen filtrirt man und verwandelt den vorsichtig ausgewaschenen Niederschlag in Oxyd, am besten indem man denselben

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 460; Ann. min. [5] III, 641; J. pt. Chem. LXI, 105; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 1090; J. pr. Chem. LIX, 507; Pharm. Centr. 1854, 156; Chem. Gaz. 1853, 379. — (2) Jahresber. f. 1851, 636; f. 1852, 738.

in Wasser vertheilt, Chlor einleitet und mit Kali fällt. Man darf statt der Lösung des Jods in schwefliger Säure keine Mischung von schwefliger Säure mit Jodkalium anwenden, da letzteres bei einem geringen Ueberschuss Kupferjodür löst; auch muß die Lösung frei von Salzsäure sein.

Zur Trennung des Kupfers vom Quecksilber neutrali- Trennung des sirt Flajolot die Lösung beider Metalle mit kohlens. Queckeilber, Natron, fügt Cyankalium zu, bis das sich ausscheidende Kupfercyanür wieder gelöst ist, und sodann Schwefelammonium, wodurch nur das Quecksilber gefällt wird. An diesem Verfahren ist höchstens die Anwendung des Schwefelammoniums statt des Schwefelwasserstoffs neu (1).

Die Trennung des Mangans vom Kobalt, Nickel und Mangana von Zink beruht auf der Unlöslichkeit des kohlens. Mangan-Nickel, Zink. oxyduls in Cyankalium, während die kohlens. Salze der davon zu scheidenden Metalle in Cyankalium löslich sind. Man neutralisirt die Lösung mittelst kohlens. Natron, ohne das eine Fällung bleibt, fügt sodann einen Ueberschuss von Cyankalium (frei von kohlens. und cyans. Kali - mit Blausäure gesättigtes Aetzkali) zu, bis der entstehende anfangs graue, dann grün werdende Niederschlag sich gelöst hat, und erhitzt nun unter Zusatz von kohlens. Natron zum Sieden, wo alles Mangan als kohlens. Salz herausfällt. Es ist nicht gerade nothwendig, das gefällte Mangancyanür im Cyankalium zu lösen; man hat dasselbe nur einige Zeit mit dem Cyankalium zu erwärmen und dann das kohlens. Natron in der Siedhitze zuzufügen, wo der grüne Niederschlag sich sogleich in weißes kohlens. Manganoxydul verwandelt, das mit heifsem Wasser ausgewaschen wird.

Wismuth wird, wie das Kupfer, von Jodwasserstoffsäure fast ganz gefällt; ihre Trennung lässt sich nach Flajolot wie die des Mangans vom Kobalt ausführen.

<sup>(1)</sup> Vgl. Haidlen u. Fresenius in Ann. Ch. Pharm. XLIII, 145.

Erkennung von Blei in Schwefelsäure. Nach J. Löwenthal (1) findet man einen Bleigehalt der englischen Schwefelsäure durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure zur concentrirten Säure, wo an der Berührungsstelle sogleich eine weiße Wolke, beim Umschütteln eine weiße Trübung entsteht, die durch mehr Salzsäure wieder verschwindet.

Verhalten von Cyanpalladium und Cyansilber zu Schwefelwasserstoff. Béchamp (2) hat folgende, in analytischer Hinsicht bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. Aus einer Lösung von Palladiumcyanür in Cyankalium (wie sie durch Vermischen von salpeters. Palladiumoxydul mit Cyankalium in geringem Ueberschuss erhalten wird) schlägt Schweselwasserstoff oder Schweselammonium weder in der Siedhitze noch beim 24stündigen Stehen Schweselpalladium nieder, wohl aber sodann, wenn kein zu großer Ueberschus von Cyankalium angewendet wurde, Salpeter- oder Salzsäure. Versetzt man aber das salpeters. Palladiumoxydul mit kohlens. Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und dann mit Cyankalium, so wird unter obigen Umständen kein Schweselmetall gefällt.

Aus sehr verdünnter Lösung gefälltes Schwefelsilber ist in Cyankalium nicht unlöslich; Cyansilber wird aus seiner Lösung in viel überschüssigem Cyankalium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht als Schwefelmetall gefällt, wohl aber, wenn man nicht mehr Cyankalium genommen hat, als zur Lösung gerade erforderlich war, oder wenn das Cyankalium eine Spur Schwefelkalium enthielt, so dass die Lösung des Doppelcyanürs etwas schwarz gefärbt ist.

Analyse von Cyanverbindungen.

P. Bolley (3) hat gefunden, dass schwer zersetzbare Doppelcyanüre Behuss der Analyse sehr leicht durch Erhitzen mit einem Gemenge von 3 Th. schwefels. und 1 Th. salpeters. Ammoniak zerlegt werden können. Das Erhitzen der gewogenen und mit 3 bis 4 Th. dieses Salzgemisches

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LX, 267. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 413; J. pr. Chem. LX, 64. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 254.

gemengten Cyanverbindung geschieht in einer kleinen Retorte mit vorgelegtem Kölbchen über der Spirituslampe, wo die Zersetzung bei sehr geringer Hitze und unter Verglimmen so vollständig vor sich geht, dass in der Retorte keine Spur einer Cyanverbindung mehr bleibt. In dem ausgespülten Retorteninhalt bestimmt man die Metalle wie gewöhnlich.

J. Robertson (1) empfiehlt zur Bestimmung des Ge- Cyan-wasserstoff. halts der officinellen Blausäure das von Fordos und Gélis (2) zur Prüfung des käuflichen Cyankaliums angedeutete Verfahren durch Titrirung mit einer Jodlösung.

Th. J. Herapath (3) dehnt das von ihm früher be- Cyan- und Behwefelschriebene colorimetrische Verfahren (4) zur Bestimmung opanwasser stoff. von Eisen auch auf die Bestimmung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff aus. Zur Ermittelung des Cyans destillirt man zuerst die Blausäure aus der Cyanverbindung ab, verwandelt sie sodann, durch Verdampfen mit Ammoniak und Fünffach-Schwefelammonium, in Schwefelcyanammonium, und vergleicht sodann die Farbe der mit Eisenchlorid vermischten Lösung mit der Normalflüssigkeit. Um im Speichel den Gehalt an Schwefelcyankalium zu bestimmen, verdampft er denselben zur Trockne, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und prüft das Filtrat im Colorimeter.

In England wird ein pulverförmiges rothes Blutlaugen- Ferrideyansalz verkauft, welches, durch Behandeln des gepulverten (rothes Blutgelben Salzes mit Chlor erhalten, neben dem unzersetzten Antheil des letzteren auch Chlorkalium enthält. Zur Prüfung des Werthes des in dieser Form vorkommenden Products beschreibt Fr. Liesching (5) ein Titrirverfahren, das auf der Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in

<sup>(1)</sup> Pharm. J. Trans. XIII, 105; Pharm. Centr. 1853, 703. -(2) Jahresber. f. 1852, 703. — (3) Chem. Gaz. 1853, 294; J. pr. Chem. LX, 242. — (4) Jahresber. f. 1852, 736. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 31; im Ausz. Chem. Gaz. 1853, 139; Pharm. Centr. 1853, 388; Dingl. pol. J. CXXVIII, 206.

Ferrideyan gelbes durch lösliche Schwefelmetalle beruht. Giesst man eine stark alkalische Lösung von Schwefelnatrium in eine Lösung von Ferridcyankalium, so scheidet sich Schwefel aus, dessen Farbe rein weiss wird, wenn das rothe Salz gänzlich in gelbes verwandelt ist. Ein eingetauchter Streifen Bleipapier bleibt weifs, so lange noch eine Spur unzersetztes Ferridcyankalium vorhanden ist, und wird bei dem geringsten Ueberschuss an Schwefelnatrium bräunlich. Da das gewöhnliche Schwefelnatrium seinen Gehalt beim Aufbewahren leicht ändert, so empfiehlt Liesching statt desselben eine Auflösung von Schwefelarsen-Schwefelnatrium (3 NaS, AsS<sub>5</sub> + 15 HO), das man sich leicht verschafft, entweder durch Auflösen von Fünffach-Schwefelarsen in Schwefelnstrium, oder durch Vermischen einer siedenden Auflösung von arseniger Säure in Aetznatron mit einer concentrirten Lösung von Schwefel in demselben Alkali, bis keine Fällung von Schwefel mehr eintritt. Die beim Erkalten des Filtrats anschießenden gelben Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie verlieren bei 100° ohne weitere Zersetzung 33,1 pC. Wasser, und ihre blassgelbe wässerige Lösung hält sich lange Zeit ohne Zersetzung, besonders wenn ihr kohlens. Alkali zugemischt wird. Dieses Salz wird durch alle Säuren, durch Chlor und durch Ferridcyankalium leicht zerlegt. Vermischt man eine neutrale Lösung des letzteren Salzes nach und nach mit Schwefelarsen-Schwefelnatrium, so wird die Flüssigkeit zuerst opalescirend, sodann sauer, unter Fällung von gelbem Schwefelarsen und Entweichen von Schwefelwasserstoff. War eine der Lösungen vorher mit reinem kohlens. Alkali vermischt, so wird die Flüssigkeit milchicht von ausgeschiedenem Schwefel, indem ihre grüne Farbe mehr und mehr in Weiss übergeht. Den Punkt der Vollendung der Reaction erkennt man leicht mittelst einiger Tropfen eines Cochenilleabsuds, dessen rothe Farbe nur in dem Fall zerstört wird, wenn noch Ferridcyankalium vorhanden ist. - Liesching hat gefunden, dass hierbei der Schwefel nicht

oxydirt werde, dass aber das Arsen in arsenige Säure Ferrideyanübergehe; er nimmt an, dass in alkalischer Lösung aus 6 Aeg. Ferridcyankalium, 1 Aeg. Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatrium und 3 Aeq. Natron (im kohlens. Salz) 12 Aeq. Ferrocyankalium und 1 Aeq. arsenige Säure gebildet werden; 100 Th. rothes Blutlaugensalz würden hiernach 20 Th. krystallisirtes Schwefelarsen-Schwefelnatrium erfordern, was nach des Verfassers Angabe mit seinen, indessen in Zahlen nicht angegebenen Versuchen übereinstimmen soll. Zur Ausführung der Probe löst Liesching 100 Gran des rothen Blutlaugensalzes in 2 Unzen Wasser, und andrerseits 20 Gran Schwefelarsen-Schwefelnatrium und 40 bis 60 Gran reines kohlens. Natron oder kohlens. Kali in 400 Massheilen Wasser, so dass jeder (1/20 Gran Arsenschwefelsalz enthaltender) Masstheil 1/4 pC. rothen Blutlaugensalzes entspricht. Wenn beim Zutröpfeln die Mischung rein weiß geworden ist, so überzeugt man sich durch einen Tropfen der Cochenille-Abkochung von der Vollendung der Reaction.

Fehling (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung Gerbatoff. des Gerbstoffgehalts in Gerbematerialien. Sie beruht auf der Ausfällung des Gerbstoffs in der Kälte mittelst einer titrirten Lösung von weißem Knochenleim (von Buxweiler bei Strasburg). Man weicht 10 Grm. lufttrockenen Buxweiler Leim 12 Stunden in Wasser ein, befördert die Lösung durch gelindes Erwärmen, verdünnt auf ein Liter und bestimmt nun, wie viel von dieser kalten Leimlösung erforderlich ist, um eine Auflösung von 0,2 Grm. reiner, bei 100° getrockneter Galläpfelgerbsäure in 100 bis 120 Grm. Wasser vollständig zu fällen. Nach dem Umrühren läßt man kurze Zeit stehen, um eine kleine Probe der oberen klaren Flüssigkeit untersuchen zu können, ob wenig Leimlösung noch einen Niederschlag hervorbringt. Oder man taucht, um eine klare Probe zu erhalten, ein dünnes, an

<sup>(1)</sup> Pharm. Centr. 1853, 872; Polytechn. Centr. 1853, 1392; Dingl. pol. J. CXXX, 58; Pharm, J. Trans. XIII, 431.

Gerbatoff.

einer Seite mit ziemlich dichter Leinwand überbundenes Glasrohr in die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit und saugt von derselben etwas ein; entsteht in dieser Probe durch Leim noch eine Trübung, so wird noch so viel von Letzterem zugefügt, bis dies nicht mehr eintritt. Von der obigen frisch bereiteten Leimlösung waren zur Fällung 32,5 bis 33 CC. nöthig; ist die Leimlösung einige Tage alt, so ist eine größere Menge (35 bis 40 CC.) zur Fällung der Gerbsäure nöthig. Man muß dann, unmittelbar vor dem Gebrauch, die Leimlösung von neuem titriren.

Um Rinde von Tannen, Eichen u. s. w. zu untersuchen, extrahirt man etwa 10 Grm. der getrockneten und fein gepulverten Substanz in einem Verdrängungsapparat mit Wasser. Tannenrinde, Galläpfel, Knoppern lassen sich schon mit kaltem Wasser vollständig ausziehen; Eichenrinde wird zuerst einige Male mit Wasser ausgekocht und sodann im Verdrängungsapparat mit heifsem Wasser extrahirt. Um die Extraction durch Erhöhung des Drucks zu beschleunigen, setzt man auf den Verdrängungsapparat noch ein enges, 4 bis 5 Fuss langes Rohr auf, das man mit Wasser füllt. In 1 bis 2 Tagen ist die Extraction meist vollendet, was man an der Farbe der ablaufenden Flüssigkeit oder daran erkennt, dass Leim keine Trübung mehr darin erzeugt. War die Eichenrinde nicht sehr fein gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so schimmelt der Auszug, bevor die Rinde erschöpft ist. Der Auszug, dessen Menge bei richtigem Verfahren 1/2 bis 1 Pfd. beträgt, wird nun, wenn er ganz kalt ist, mit der kalten Leimlösung versetzt, so lange sich ein Niederschlag zeigt. Bei dem Auszug von Fichtenrinde, Galläpfeln u. s. w. scheidet sich der Gerbstoffleim sogleich als ein dickes Coagulum ab, das sich bald zu Boden setzt; in dem Eichenrindenauszug entsteht mit wenig Leim nur eine, bei mehr Leim sich nicht vermehrende Trübung; werden jetzt einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt, so entsteht sogleich ein dickes Coagulum, und Zusatz von mehr Leim erzeugt jetzt eine Fällung, so lange noch Gérbsäure in der Lösung ist. Bei sehr gerbsäurereichen Materialien, wie Galläpfel und Knoppern, reichen 0,5 bis 1 Grm. zur Prüfung hin; bei Catechu nimmt man geradezu die wässerige Abkochung. Nach Fehling's Versuchen enthält Fichtenrinde 5 bis 7 pC., alte Eichenrinde 9 pC., bessere Eichenrinde 12 bis 16 pC., beste Spiegelrinde 19 bis 21 pC., Knoppern 30 bis 33 pC., Aleppogalläpfel 60 bis 66 pC., chinesische Galläpfel 70 pC. Gerbstoff.

Chinin

In Betreff der von A. Vogel früher (1) angegebenen Reaction auf Chinin mittelst Chlorwasser und Chinin, deren Gelingen bezweifelt wurde, theilt derselbe jetzt mit (2), dass die rothe Färbung nach dem solgenden Versahren jedesmal sicher auftrete. Man übergiesst schwefels. Chinin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser, fügt sodann so viel starkes und salzsäurefreies Chlorwasser zu, dass eine klare, etwas gelblich gefärbte Lösung entsteht. Setzt man nun hierzu fein gepulvertes Ferrocyankalium, so geht die anfangs auftretende hellrosenrothe Färbung, besonders wenn noch etwas mehr Ferrocyankalium zugegeben wird, bald in tief dunkelroth über. - Vermischt man, nach A. Vogel (3), eine Auflösung von Chinin in gutem Chlorwasser mit Stücken von Aetzkali, mit Barytwasser, Kalkwasser, phosphors. Natron oder Borax, so entsteht eine gelbe Fällung; bei vorsichtigem Zusatz des Alkali's lässt sich auch vor dem Eintreten des gelben Niederschlags eine rothe Färbung hervorrufen. Letztere entsteht sicher, wenn man der Lösung des schwefels. Chinins in Chlorwasser einen Ueberschufs von Ferrocyankalium und dann einen Tropfen Kalkwasser, kohlens. Kali oder Ammoniak zufügt. - Um in Harn das Chinin mit Sicherheit nachzuweisen, fällt Kletzinsky (4) die Base durch Ver-

Jahresber. f. 1850, 615. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 122;
 Repert. Pharm. II, 289; J. pr. Chem. LX, 316; Pharm. Centr. 1853,
 912. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 296. — (4) N. Repert. Pharm. II,
 567; Pharm. Centr. 1854, 239.

dampfen mit gebrannter Magnesia aus und behandelt den Rückstand mit einem Gemische von 1 Th. Alkohol und 2 Th. Aether; der Verdampfungsrückstand dieses Auszugs wird in überschüssigem Chlorwasser gelöst und in diese Lösung eine mit dem fünffachen Volum des stärksten Chlorwassers gemischte, heiß gesättigte Lösung von rothem Blutlaugensalz eingetröpfelt, wo sich das Chinin durch eine schön blutrothe bis violette Färbung zu erkennen giebt.

Chinle und

W. B. Herapath (1) benutzt zur Nachweisung zon Chinin und Chinidin im Harn das von ihm beobachtete optische Verhalten des schwefels. Jodchinins und des sauren schwefels. Chinidins (vgl. Jahresbericht f. 1852, S. 147 u. 149). Er entzieht dem Harn die Basen durch Schütteln mit Kali und mit Aether, und bringt nach dem Verdampfen des letzteren eine Spur der rückständigen Base auf einer Glasplatte mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Drachmen Essigsäure, 1 Drachme Alkohol und 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und sodann mit einem Tröpfehen Jodtinctur zusammen, wo sich das unter dem Mikroscop leicht erkennbare schwefels. Jodchinin erzeugt.

Strychnin.

Nach W. Davy (2) lässt sich zur Nachweisung des Strychnins, statt der von anderen Chemikern als Oxydationsmittel vorgeschlagenen Mischung von chroms. Kali oder Braunstein und Schweselsäure, eine Mischung von rothem Blutlaugensalz und Schweselsäure anwenden. Die auftretende violette Färbung sei beständig, von der Gegenwart anderer organischer Materien unabhängig, und ein Tropsen einer Lösung, die nur 1/s0000 Strychnin enthalte, zeige noch eine deutliche violette Färbung. Die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie bemerkt hierzu, dass die allerdings austretende Färbung eben so wenig dauernd sei, wie die durch chroms. Kali hervorgebrachte;

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VI, 171; Pharm. J. Trans. XIII, 216; J. pr. Chem. LXI, 87; Pharm. Centr. 1854, 207. — (2) J. pharm. [8] XXIV, 204; J. chim. méd. [3] IX, 732; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 402.

nur gehe der Wechsel des Violett in Roth und Gelb bei Strychnin. Anwendung von rothem Blutlaugensalz etwas langsamer vor sich.

Nach A. Vogel (1) gelingt die Nachweisung des Strychnins mittelst sauren chronis. Kali's und Schwefelsäure. auch wenn es mit Cinchouin, Chinin, Stärke, Dextrin oder Zucker gemengt ist, wenn man nur die zu prüfende Substanz zuerst mit der Schwefelsäure befeuchtet, und dann erst das chroms. Salz zufügt.

Ch. Flandin (2) beschreibt das nachstehende Ver- Aufwichung fahren zur Aufsuchung giftiger organischer Basen (Morphin, Strychnin, Brucin u. s. w.). Man mischt die zu untersuchenden Stoffe mit 12 pC. wasserfreiem Kalk oder Baryt durch Zerreiben in einem Mörser, trocknet vollkommen bei 100° aus, und pulverisirt die Masse sehr fein. Sie wird nun dreimal mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen und nach dem Erkalten filtrirt. Der nur wenig gefärbte Auszug, der die gesuchten Stoffe, Fette oder Harze enthält, wird durch Destillation oder Verdampfen vom Alkohol befreit, und der trockene Rückstand kalt mit Aether behandelt, um ihm die fetten Materien zu entziehen. Ist der gesuchte Körper in Aether nicht löslich (Morphin, Strychnin, Brucin), so trennt man ihn einfach durch Decantiren oder Filtriren; ist er in Aether löslich, so hat man den Rückstand des alkoholischen oder, ätherischen Auszugs mit einem Lösungsmittel der Basen, z. B. mit Essigsäure, zu behandeln; die so erhaltene Flüssigkeit fällt man mit Ammoniak. Flandin giebt an, in dieser Weise noch aus thierischen Materien, die auf 100 Grm. nur 50 Milligramm der Basen enthielten, aus Opium, Abkochungen von Brechnüssen und falscher Angusturarinde, so wie aus Fleisch, das mit etwas Morphin 2 Monate lang der Fäulniss überlassen

<sup>(1)</sup> N. Repert. Pharm. II, 560; Pharm. Centr. 1854, 239. -(2) Compt. rend. XXXVI, 517; J. pr. Chem. LIX, 185; Pharm. Centr. 1853, 286; Chem. Gaz. 1858, 215.

organische Gifte.

Auseuchung war, die giftigen Stoffe im reinen Zustande isolirt zu haben.

> H. Bonnemains (1) erinnert an die jedem Chemiker bekannte Eigenschaft der Kohle, Metalle ihren Lösungen zu entziehen, und an die Irrthümer, in die man verfallen könne bei ihrer Anwendung zur Entfärbung von Flüssigkeiten, in welchen giftige Verbindungen aufzusuchen sind.

Erkennung

Oberdörffer (2) benutzt die Bildung von Essigsäure von Alkohol
in atherischen Oelen. mittelst Platinmohr zur Erkennung von Alkohol in ätherischen Oelen. schen Oelen. Man bringt 1/2 bis 1 Loth des zu prüfenden Oels in ein flaches Gefäs, und auf ein über letzterem befindliches Uhrglas einige Gran Platinmohr. Ueber das Ganze stülpt man eine oben offene Glasglocke. Ist das Oel alkoholhaltig, so wird ein Streifen feuchten Lackmuspapiers, den man über das Uhrglas legt, nach 1/4 bis 1/2 Stunde deutlich geröthet. Es lassen sich so noch 1 bis 2 pC. Alkohol in einem ätherischen Oel nachweisen; bei 5 pC. giebt sich die Essigsäure schon durch den Geruch zu erkennen.

> Riegel (3) hat einige Bemerkungen über diese und andere Prüfungsweisen ätherischer Oele mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Prüfung

Fehling (4) hat über die von Maumené (5) beschriebene Methode zur Prüfung fetter Oele mittelst concentrirter Schwefelsäure durch Faisst und Knauss eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, aus welchen sich ergiebt, daß dieses Verfahren allerdings constante und vergleichbare Resultate giebt, so wie man nur Sorge trägt, die Versuche unter vollkommen gleichen Bedingungen anzustellen, und dass selbst dann noch Differenzen von 1 bis 2º eintreten. Das Oel (15 Grm.) und die Schwefelsäure (bei den 4 ersten der unten genannten Oele rein und concentrirt, bei Lein-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 150. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXIV, 73; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 415. - (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 260. - (4) Dingl. pol. J. CXXIX, 53; Pharm. J. Trans. XIII, 185; J. pharm. [3] XXV, 50. Vgl. auch Wittstein in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 415. - (5) Jahresber. f. 1852, 745.

und Rüböl mit 90 pC. erstem Hydrat) wurden für sich in Presenue einem kleinen Glasgefäss gewogen, nachdem man ihre Temperatur vorher bestimmt hatte, sodann mit einem guten Thermometer rasch gemischt und die Temperaturzunahme bestimmt. Im Mittel von 4 bis 6 Versuchen wurde so für jedes Oel gefunden:

```
Temp.-Erhöhung
Für Olivenöl mit reiner Schwefelsäure
                                              370,7
   Süfsmandelöl mit reiner Schwefelsäure
                                              40°.3
                                              55°,0
   Rüböl
   Mohnöl
   Rüböl, mit Säure von 90 pC. SO<sub>2</sub>, HO
                                              370,2
```

Unter Temperaturerhöhung ist die Differenz zwischen der ursprünglichen Temperatur und der auf den Säurezusatz erlangten verstanden.

Gemengte Oele gaben folgende Resultate, welche zeigen, dass man im Olivenöl eine Beimengung von Mohnöl und im Leinöl eine solche von Rüböl auch ziemlich genau dem Verhältnis nach ermitteln kann.

Olivenöl, enthaltend				Leinöl, enthaltend					
10	рC.	Mohnöl	40°,5	5	pC.	Rüböl	73°,0		
20		n	440,0	10	"	n	700,0		
50	7	77	55°,0	15	"	n	67°,0		
80	"	n	640,0	20	"	•	64°,0		

Beim Olivenöl steigt die Temperatur regelmässig mit der Quantität des beigemengten Mohnöls; beim Leinöl fällt sie dagegen umgekehrt mit der Menge des zugemischten Rüböls. Im letzteren Fall wurde eine Säure von 90 pC. SO<sub>2</sub>, HO, bei Oliven- und Mohnöl eine ganz concentrirte Säure angewendet.

E. Marchand (1) benutzt zur Unterscheidung verschiedener Speiseöle (Olivenöl, Mohnöl, Erdnussöl), außer dem Geschmack, dem spec. Gewicht, dem Erstarrungspunkt und dem Verhalten zu salpeters. Quecksilber und zu Untersalpetersäure, auch die Farbenerscheinungen, welche sich zeigen, wenn man 4 Tropfen dieser Oele auf einer Porcellanfläche mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure mischt.

<sup>(1)</sup> J. pharm. [8] XXIV, 267; Pharm. Centr. 1854, 87. Jahresbericht f. 1863,

In Betreff der näheren Beschreibung der auftretenden Färbungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Prüfung der Butter u. a.

Babo (1) hat ein einfaches Verfahren zur Prüfung der Butter auf ihren Handelswerth angegeben. Es beruht darauf, dass man ein bestimmtes Volum der Butter in einer graduirten Röhre mit wasserfreiem Aether schüttelt, und die nach 24 Stunden als Schichte abgeschiedenen Beimengungen (Wasser, Buttermilch u. s. w.) an der Theilung abliest.

Von J. Gottlieb verfast ist eine Schrift erschienen (2), welche die Verfalschungen und Werthbestimmungen der Milch, der Butter, des Wachses, des Wallraths, des Honigs und der Seife ausführlich bespricht.

Prüfung des Indigs. Wittstein (3) hält die von Reinsch und von Bolley empfohlenen Methoden zur Prüfung des Indigs für wenig zuverlässig. Er giebt dem ursprünglichen Verfahren von Berzelius, der Küpenprobe, den Vorzug.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn. Liebig (4) hat eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Harnstoffs und des Chlornatriums im Harn beschrieben. Diese Methode beruht auf folgenden Thatsachen. 1) Salpeters. Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weißen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Sublimatlösung. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und gießt langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weiße Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wie-

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXX, 374; Pharm. Centr. 1854, 61; Chem. Gaz. 1854, 99. — (2) Polizeilich-Chemische Skizzen, I, Leipzig 1858. — (8) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 76; Chem. Gaz. 1853, 134; Pharm. J. Trans. XII, 449. — (4) Neue Methode zur Bestimmung von Kochselt und Harnstoff im Harn, Heidelberg 1853; Ann. Ch. Pharm. LXXXV. 289; Pharm. Centr. 1853, 775. 792; Chem. Soc. Qu. J. VI, 1; Chem. Gaz. 1854, 41. 68; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 486; J. pharm. [3] XXIV, 299.

salpeters. Quecksilberoxyd genau hinreicht, das Chlornatrium und Chlorin Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt im Hara. ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weise Trübung hervor (HgO, NO, + NaCl = HgCl + NaO, NO<sub>5</sub>). Kennt man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, welche man einer Harnstofflösung von unbekanntem Chlornatriumgehalt bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlags zugesetzt hat, so kennt man damit auch den Chlor-oder Chlornatriumgehalt dieser Lösung. Kennt man umgekehrt den Chlornatriumgehalt der Harnstofflösung, so läfst sich der Quecksilbergehalt der verbrauchten Quecksilberlösung berechnen. - 2) Salpeters. Quecksilberoxyd erzeugt mit gewöhnlichem phosphors. Natron sogleich einen weißen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von phosphors. Quecksilberoxyd; Sublimatlösung lässt sich dagegen mit dem phosphors. Alkali ohne Trübung mischen. Versetzt man die Flüssigkeit, in welcher sich phosphors. Quecksilberoxyd abgeschieden hat, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, mit Chlornatriumlösung, so löst sich der letztere wieder, indem er sich mit dem Chlornatrium zu Sublimat und phosphors. Natron umsetzt. Ein Aeg. phosphors. Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung ein Aeq. Chlornatrium; aus der Menge des zugesetzten Chlornatriums lässt sich somit der Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung berechnen. — 3) Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung tropfenweise mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd und neutralisirt man von Zeit zu Zeit die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlens. Natron, so erhält man einen flockigen, schneeweißen, in Was-

ser ganz unlöslichen Niederschlag. Bei weiterem abwechselndem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlens. Natron tritt ein Punkt ein, bei welchem der Ort, wo ein Tropfen von kohlens. Natron hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch - salpeters. Quecksilberoxyd

der verschwindet. Diess dauert so lange, bis das zugefügte Bestimmuug von Harnstoff

natrium im Harn.

Bestimmung annimmt. Aller Harnstoff ist dann gefällt; der Niederschlag enthält auf 1 Aeq. Harnstoff 4 Aeq. Quecksilberoxyd. Aus dem Quecksilbergehalt der verbrauchten Lösung lässt sich also der Gehalt einer damit bis zu dem angegebenen Punkt versetzten Harnstofflösung berechnen (1).

- I. Bestimmung des Chlornatriums. Das nachstehende Verfahren, welches auf dem S. 690 (unter 1) angegebenen Verhalten beruht, eignet sich besonders für den Harn, da man diesem keinen Harnstoff zuzusetzen braucht; es kann auch, wie sich von selbst versteht, zur Bestimmung des Chlorgehalts einer Salzsoole oder des Meerwassers angewendet Um die zu der Chlornatriumbestimmung nothwendige titrirte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd darzustellen, löst man 1 Th. chemisch reines Quecksilber in 5 Th. Salpetersäure von 1,425 spec. Gew. und verdampft unter häufigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Wasserbad zum Syrup, oder man löst käufliches (blei- und wismuthhaltiges) Quecksilber in heißer verdünnter Salpeter-
- (1) Nach Limpricht (in der 8. 591 angef. Abhandl.) wird eine wässerige Lösung von Allantoin durch Sublimatiosung nicht gefällt, durch salpeters. Quecksilberoxyd entsteht aber, selbst bei starker Verdünnung, ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag von der Formel 2 C, H, N,O,, 5 HgO. Man kann die Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd von der Concentration, wie sie sur Bestimmung des Harnstoffs dient, auf dieselbe Weise auch zur volumetrischen Ermittelung des Allantoïns anwenden. Nach der Zusammensetzung des Niederschlags sind zur Fällung von 100 Milligrm. Allantoin 172 Milligrm. Quecksilberoxyd erforderlich; 10 CC. der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, welche 772 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten, werden mithin 448 Milligrm. Allantoin fällen. Um aber einen deutlich gelben Niederschlag auf Zusatz von kohlens. Natron zu erhalten, ist wegen der geringen Löslichkeit des Allantoïns in Wasser ein größerer Ueberschuß von Quecksilberoxyd in der Flüssigkeit nöthig, als bei der Bestimmung des Harnstoffs. einigen Versuchen Limpricht's werden durch 10 CC. der Quecksilberlösung 360 bis 365 Milligrm. Allantoïn angezeigt. Bei allantoïnhaltigem Harn, wie z. B. im Kalbsharn, ist demnach die volumetrische Methode der Harnstoffbestimmung mit einem Fehler behaftet, der nach Limpricht's Versuchen mit Menschenharn, dem Allantoin zugefügt wurde, der Menge des Allantoïns entspricht.

säure bei Ueberschufs an Metall, trennt die Krystallisation Bestimmung von salpeters. Quecksilberoxydul von der die fremden Meund Chlornatrium,
talle enthaltenden Mutterlauge, wascht sie zuerst mit verim Harn. dünnter Salpetersäure, dann mit Wasser, und verwandelt sie sodann durch Erhitzen mit Salpetersäure in Oxydsalz. Die syrupdicke Lösung dieses letzteren wird mit dem zehnfachen Volum Wasser verfünnt und, wenn sich nach 24 stündigem Stehen basisches Oxydsalz abgeschieden hat. filtrirt. Den Quecksilbergehalt dieser Lösung ermittelt man nun entweder direct durch Titrirung mit einer reinen Chlornatriumlösung von bestimmtem Gehalt, oder man bestimmt das Quecksilberoxyd und verdünnt sodann mit so viel Wasser, dass 1 CC. der Lösung genau 10 Milligrm. Chlornatrium anzeigt. Man bereitet sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von reinem Chlornatrium und verdünnt 20 CC. derselben mit 298,4 CC. Wasser; da 10 CC. der gesättigten Lösung 3,184 Grm. Chlornatrium enthalten, so entsprechen 10 CC. der verdünnten 0,200 Grm. Chlornatrium. Von dieser verdünnten Lösung versetzt man 10 CC. mit 3 CC. einer Harnstofflösung, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff (in 1 CC. also 4 Milligrm.) enthält, und fügt dieser Mischung aus einer Bürette tropfenweise und unter stetem Umrühren die verdünnte Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds zu. Sobald in der Flüssigkeit die erste deutliche bleibende Trübung entsteht, ist die Probe fertig. Die Quecksilberlösung darf nicht zu concentrirt sein und wird am besten so titrirt, dafs 20 CC. derselben 0,200 Grm. Chlornatrium entsprechen. Die Flüssigkeit, in welcher das Chlornatrium bestimmt werden soll, darf weder andere Salze, noch einen Ueberschuss an Harnstoff enthalten, weil die Verbindung des salpeters. Quecksilberoxyds mit Harnstoff sowohl in Salzlösungen, als auch in harnstoffreichen Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in reiner Chlornatriumlösung. Da nun der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man (zum Behuf der Titrirung der Quecksilberlösung) der Chlornatriumlösung zugesetzt hat, und dieser

namentlich im Harn.

Bestimmung Harnstoff dem Quecksilbersalz Salpetersäure entziehen, also eine frühere Trübung veranlassen würde, so fügt man zu den 10 CC. der Normal-Chlornatriumlösung (die mit 3 CC. Harnstofflösung vermischt ist) 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von chlorfreiem schwefels. Natron und titrirt erst damit die Quecksilberlösung. Man hat dann in der Bildung eines gelben Niederschlags von Mineralturpith ein sicheres Zeichen für die vollendete Reaction, sofern derselbe nicht eher entsteht, als bis alles Chlornatrium sich in Sublimat verwandelt hat. Versetzt man eine harnstoffhaltige, chlornatriumfreie Glaubersalzlösung mit salpeters. Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weißer Niederschlag, welcher Schwefelsäure, Quecksilberoxyd und Harnstoff enthält und der noch unlöslicher ist, als die entsprechende salpetersaure Verbindung. Die Genauigkeit dieser Methode der Chlorbestimmung steht, nach Liebig's Versuchen, der mittelst salpeters. Silberoxyd nicht nach; sie hat vor dieser noch den Vortheil, dass die Vollendung der Reaction durch Bildung einer Trübung in einer bis dahin klaren Flüssigkeit angezeigt wird.

Zur Bestimmung des Chlornatriums im Harn ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Man versetzt hierzu 2 Vol. des Harns mit 1 Vol. einer Mischung, welche aus 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von salpeters. Baryt und 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser besteht. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, die alkalische Reaction des Filtrats mittelst Salpetersäure hinweggenommen, so dass nur eine schwach saure Reaction bleibt, und von dieser Flüssigkeit sodann 15 CC. (entsprechend 10 CC. Harn) mit der Quecksilberlösung titrirt, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,010 Grm. Chlornatrium entspricht. Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Harn verursacht der Chlornatriumgehalt einen Fehler, welcher durch vorangehendes Ausfällen des Chlors bei ganz scharfen Analysen beseitigt wird, und es dient für diesen Fall die Chlornatriumbestimmung mittelst

salpeters. Quecksilberoxyds, um genau die Menge der Sil-Bestimmung berlösung, welche auf die nämliche Menge Chlornatrium und Chlortitrirt ist, zu kennen, die man dem Harn zur Ausfällung namentlich im Harn. ohne weiteres Tasten zuzusetzen hat.

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyds in der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, ein Verfahren, welches auf dem S. 691 (unter 2) angegebenen Verhalten beruht, hat man eine normale Chlornatriumlösung nöthig, von welcher 10 CC. 108,52 Milligrm. Chlornatrium, entsprechend 200 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten. Man erhält diese Lösung wenn man 20 CC. einer gesättigten Chlornatriumlösung mit 566,8 CC. Wasser mischt. Um mit Hülfe dieser Flüssigkeit den Gehalt der salpeters. Quecksilberoxydlösung festzustellen, darf die letztere nicht zu concentrirt sein; sie enthält am besten in 10 CC nicht mehr als 180 bis 200 Milligrm. Oxyd. Man mischt vorläufig 10 CC. der obigen Chlornatriumlösung mit 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von gewöhnlichem (chlorfreiem) phosphors. Natron, und fügt zu der Mischung die Quecksilberlösung bis zur Entstehung eines beim Umschütteln nicht weiter verschwindenden Niederschlags. Der Zusatz der Lösungen von phosphors. Natron und Chlornatrium muss rasch auf einander folgen, da das einmal krystallinisch gewordene phosphors. Quecksilberoxyd sich nur schwierig löst. Auch darf die Quecksilberlösung nur so viel freie Säure enthalten, dass sie nach dem Zusatz von phosphors. Natron nicht mehr sauer reagirt. Bei einem größeren Säuregehalt versetzt man die Quecksilberlösung mit einigen Tropfen kohlens. Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und bringt dieses mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung. Angenommen, es seien so 2,4 CC. der Quecksilberlösung verbraucht worden, so verdünnt man nun dieselbe mit dem dreifachen Volum Wasser, versetzt jetzt 10 CC. der so verdünnten Quecksilberlösung mit 4 CC. der Lösung von phosphors. Natron und dann sogleich mit der titrirten Chlornatriumlösung, zuletzt langsam und unter

natrium . im Harn.

Bestimmung stetem Umschwenken, bis der weise Niederschlag wieder und Chlor- gelöst ist. Sind hierzu z. B. 12,5 CC. Chlornatriumlösung verbraucht worden, so werden jetzt zur Controle 12,5 CC. Chlornatriumlösung mit 3 bis 4 CC. phosphors. Natron und dann mit der nämlichen Quecksilberlösung versetzt, bis ein bleibender Niederschlag sich einstellt. Waren jetzt z. B. 10.25 CC. Quecksilberlösung nöthig, so entsprechen im Mittel 12,5 CC. Chlornatriumlösung 10,15 CC. Quecksilberlösung (enthaltend 250 Milligrm. Quecksilberoxyd). — Statt des phosphors. Natrons lässt sich auch das pyrophosphors. Natron, das neutrale chroms. Kali und noch andere Salze, welche den Sublimat nicht fällen, anwenden. Ebenso lässt sich dieses Verhalten zur Scheidung mehrerer Metalle vom Quecksilber benutzen. Man versetzt die Lösung der gemischten Metalle mit phosphors. Natron, dann mit überschüssigem Chlornatrium; im Filtrat ist das Quecksilber enthalten.

> II. Bestimmung des Harnstoffs. Diese Methode beruht, wie S. 691 f. (unter 3) erwähnt, auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpeters. Quecksilberoxyd. Die hierzu erforderliche Quecksilberlösung muß so titrirt sein, daß 20 CC. derselben genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. einer Lösung anzuzeigen, welche man sich durch Auflösen von 4 Grm. reinen Harnstoffs in Wasser und Verdünnen auf 200 CC. darstellt. 1 CC. der Quecksilberlösung soll 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen. Die Quecksilberlösung muß zu diesem Zweck in 10 CC. eine Quantität Quecksilber enthalten, welche hinreicht, um mit 100 Milligrm. Harnstoff die salpeters. Verbindung mit 4 At. Quecksilberoxyd zu bilden, sodann einen kleinen Ueberschuss des Oxyds, der dazu dient, um die vollkommene Fällung des Harnstoffs anzuzeigen, so dass, nach Hinzufügung des letzten Tropfens der 10 CC. Quecksilberlösung, in einigen Tropfen der Mischung durch kohlens. Natron eine deutliche gelbe Fällung wahrnehmbar ist. Damit auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd eintritt, sind



auf 100 Milligrm. Harnstoff 772 Milligrm. Quecksilberoxyd Bostimmung von Harnstoff (theoretisch nur 720 Milligrm.) erforderlich, die in 10 CC. und Chlorder Quecksilberlösung enthalten sein müssen; jeder Cubikcentimenter enthält dann einen Ueberschufs von 5,2 Milligrm. Oxyd. Zur Bereitung der Quecksilberprobelösung, auf deren richtige Beschaffenheit alle Sorgfalt zu verwenden ist, verwandelt man 100 Grm. reines Quecksilber durch Behandlung mit Salpetersäure und Verdampfen in salpeters. Oxvdsalz, dem man so viel Wasser zufügt, dass das Volum der Lösung 1400 CC. beträgt. 100 CC. dieser Lösung enthalten genau 7,140 Grm. Metall. Hat man eine concentrirte Lösung des Oxydsalzes von unbekanntem Gehalt (wie man sie aus dem leichter rein darzustellenden krystallisirten salpeters. Quecksilberoxydul sich bereiten kann), so muss dieser Gehalt auf die oben (S. 693) angegebene Weise ermittelt werden. Oder man bestimmt durch eine Wägungsanalyse in einem bestimmten Volum der auf etwa das 10 fache verdünnten Lösung den Gehalt an Oxyd durch Fällung mit Aetzkali oder als Schwefelquecksilber. Vor der Anwendung zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn wird die zweckmässig nur annäherungsweise auf den richtigen Gehalt verdünnte Quecksilberlösung auf ihre Richtigkeit mit der obigen, in 10 CC. 200 Milligrm. Harnstoff enthaltenden Lösung geprüft. Man verdünnt z. B. 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung mit dem 5 bis 10 fachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration. Angenommen, man habe für 10 CC. einer 5 fach verdünnten Quecksilberlösung nach Zusatz von phosphors. Natron 18,5 CC. Chlornatriumlösung gebraucht, so beträgt diess auf 10 CC. der concentrirten Lösung 5 × 18,5 = 92,5 CC. Chlornatriumlösung, während nur 38,5 CC. derselben (entsprechend 772 Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden sollen. Hieraus berechnet sich, dass 4,16 CC. der concentrirten Lösung 38,5 CC. Chlornatriumlösung entsprechen, und dass man eine normale Quecksilberlösung (von welcher 10 CC. 38.5 CC. Chlornatriumlösung entsprechen) erhält, wenn

namentlich

Beetlimmung man 416 Vol. der concentrirten Lösung mit 584 Vol. Wasser auf 1000 Vol. verdünnt. Man fügt aber die berechnete Wassermenge nicht ganz zu, sondern etwas weniger, und titrirt sodann diese annäherungsweise auf den richtigen Gehalt gebrachte Lösung mit 10 CC. der normalen Hamstofflösung, bis zum Eintreten der gelben Färbung mit kohlens. Natron. Hat man hierzu z. B. 19,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so mischt man je 192,5 CC. derselben mit 7,5 CC. Wasser (zu 200 CC.), und macht sodann eine neue und damit die letzte Probe. Die Lösung ist richtig titrirt und zur Harnstoffbestimmung im Harn tauglich, wenn nach dem Zusatz von 20 CC. die erwähnte gelbe Färbung deutlich auftritt.

> Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn bereitet man sich zuvörderst eine Mischung von 2 Vol. Barytwasser mit 1 Vol. einer Auflösung von salpeters. Baryt, beide kalt gesättigt, und mischt I Vol. dieser alkalischen Flüssigkeit mit 2 Vol. Harn (1). Man nimmt hierzu am einfachsten einen kleinen Glascylinder, den man zuerst mit Harn zweimal bis zum Ueberfließen füllt. Die Oeffnung des Cylinders wird jedesmal mit einer Glasplatte bedeckt, so dass der Ueberschuss absliesst; denselben Cylinder füllt man einmal in gleicher Weise mit der Barytlösung und giesst seinen Inhalt zu dem Harn in ein Becherglas; bei der Vermischung entsteht ein Niederschlag, den man abfiltrirt. Zu 15 CC. der durchgelaufenen Flüssigkeit (entsprechend 10 CC. Harn) lässt man nun, ohne vorher zu neutralisiren, unter bestän-

<sup>(1)</sup> Bei Menschen- und Hundeharn ist 1 Vol. der Barytlösung auf 2 Vol. Harn in der Regel genügend, um alle Schwefel- und Phosphorsäure auszufällen, so dass noch etwas Baryt in der Mischung bleibt. Wenn der Harn alkalisch von kohlens. Alkali ist, was unter Umständen kohlens. Ammoniak, von zersetztem Harnstoff, sein kann, so reicht 1 Vol. Barytlösung auf 2 Vol. Harn meistens nicht hin; es muss dann mehr genommen werden. Mischt man 3 Vol. Barytlösung mit 4 Vol. Hara, so nimmt man vom Filtrat 17,5 CC. (entsprechend 10 CC. Harn); bei gleichen Vol. Barytlösung und Harn nimmt man zur Probe 20 CC. u. s.f.

digem Umrühren die titrirte Lösung des salpeters. Queck- Bestimmung silberoxyds fliessen. Wenn man keine Fällung (keine Ver- und Chlordickung der Flüssigkeit) mehr bemerkt, so bringt man einige im Harn. Tropfen der Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf ein Uhrglas und lässt von dem Rande des Uhrglases einige Tropfen kohlens. Natron zufließen. Behält die Flüssigkeit nach einigen Minuten ihre weiße Farbe, so muß mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren werden, bis kohlens. Natron bei einer neuen Probe eine deutliche gelbe Färbung hervorbringt. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Harnstoff.

Das beschriebene Verfahren ist, wenn dasselbe zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn angewendet wird, mit zwei Fehlerquellen behaftet. Die eine ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit, von ihrem Gehalt an Harnstoff. Die Probequecksilberlösung ist auf eine Harnstofflösung titrirt, welche 2 pC. Harnstoff enthält. 15 CC. dieser letzteren bedürfen bis zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 CC. Quecksilberlösung; man erhält 45 CC. Mischung, worin im Ganzen  $30 \times 5.2 = 156$  Milligrm. freies Quecksilberoxyd (in jedem Cubikcentimeter 3,47 Milligrm.) enthalten sind. Fügt man zu 15 CC. einer 4 pC. Harnstoff enthaltenden Lösung 60 CC. Quecksilberlösung, so hat man 75 CC. Mischung mit einem Quecksilberoxydüberschufs von 312 Milligrm., in jedem Cubikcentimeter 4,16 Milligrm., also 0,69 Milligrm. mehr, als nöthig, um die gelbe Färbung hervorzubringen. Statt der theoretisch erforderlichen 60 CC. fügt man nun in Wirklichkeit bis zum Auftreten der Färbung nur 59,37 CC. zu, und man begeht somit, bei zunehmendem Harnstoffgehalt, einen Fehler, der die Menge des Harnstoffs verkleinert. Man beseitigt diesen Fehler, wenn' man auf 15 CC. Harn für die Anzahl der Cubikcentimeter Quecksilberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung gebraucht, die halbe Anzahl Cubikcentimeter Wasser vor der Probe mit kohlens. Natron zusetzt; verbraucht man Z. B. 20 CC. mehr, so setzt man 10 CC. Wasser zu. Aus

Bestimmung demselben Grund bedarf man, wenn der Harnstoffgehalt und Chlor des Harns nur 1 pC. beträgt, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. Quecksilberlösung, sondern 15,3 CC. Zur Correction dieses, den Gehalt vergrößernden Fehlers zieht man, bei verdünnterem Harn, für je 5 CC. Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten Quecksilberlösung 0,1 CC. ab. Waren z. B. auf 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung erforderlich, so ist der Gehalt, 249 Milligrm., ausgedrückt durch 24,9 CC. Quecksilberlösung. - Die zweite Fehlerquelle ist abhängig von dem Chlornatriumgehalt des Harns; wenn derselbe 1 bis 11/2 pC. beträgt, so zeigt sich ein Einfluss auf die Bestimmung des Harnstoffs. 10 CC. einer reinen (20 CC. Quecksilberlösung erfordernden) Harnstofflösung bedürfen nach dem Zusatz von 100 bis 200 Milligrm. Chlornatrium 21 1/2 bis 22 1/2 CC. der Quecksilberlösung, bis die deutliche gelbe Färbung durch kohlens. Natron eintritt. Dasselbe ist der Fall bei dem Harn. Der Versuch zeigt also 15 bis 25 Milligrm. Harnstoff mehr an, als in Wirklichkeit vorhanden ist. Die Ursache liegt in dem S. 690 (unter 1) angeführten Verhalten. Bei einem Harn, der 1 bis 11/2 pC. Chlornatrium enthält, kann man ohne Weiteres, um die richtige Zahl der Milligramme Harnstoff in 10 CC. Ham zu erhalten, von der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 2 CC. abziehen, und auch wenn der Chlornatriumgehalt des Harns verschiedener Individuen in gewissen Grenzen wechselt, so sind die erhaltenen Unterschiede im Harnstoffgehalt dennoch richtig und vergleichbar mit einander; nur in der absoluten Quantität ist ein Fehler, welcher uncorrigirt 15 bis 20 Milligrm. auf 10 CC. Harn ausmacht. Handelt es sich um die ganz genaue Bestimmung des Harnstoffs im Harn, so muss das Chlor entfernt und das Chlornatrium in salpeters. Natron verwandelt werden. Diess geschieht mittelst einer Auflösung von salpeters. Silberoxyd, die so titrirt ist, dass jeder Cubikcentimeter 29,01 Milligrm. salpeters, Silberoxyd, entsprechend

10 Milligrm. Chlornatrium, enthält. Man bereitet diese Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, oxyd, die man zu einem Volum von 400 CC. in Wasser natrium, namentlich im Hara. löst. Diese Silberlösung correspondirt mit der nach S. 693 bereiteten Quecksilberlösung; beide zeigen bei gleichem Volum gleiche Quantitäten Chlornatrium an. Mittelst der Quecksilberlösung erfährt man in einigen Secunden, wie viel Silberlösung zur Fällung des Chlors aus einem chlornatriumhaltigen Harn erforderlich ist. Hat man z. B. zu 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns (worin 10 CC. Harn) 17,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so vermischt man jetzt 30 CC. desselben Harns mit 35 CC. Silberlösung, filtrirt und verwendet zur Probe stets die Hälfte des Volums der gemischten Flüssigkeit (von den 65 CC. also 32,5 CC., worin 10 CC. Harn). Diese werden jetzt mit der titrirten Quecksilberlösung versetzt und der Harnstoff auf die beschriebene Weise, mit Berücksichtigung der Verdünnung durch die Silberlösung, ermittelt.

Um der raschen Umsetzung des Harnstoffs in kohlens. Ammoniak zu begegnen, ist es bei Aufsammlung des Harns von Thieren, die in hölzernen Kasten gehalten werden, nöthig, den Boden derselben zuweilen mit etwas verdünnter Salpetersäure aufzuwaschen, und eben so in das Gefäß, worin sich der Harn sammelt, einige Tropfen Salpetersäure zu gießen. Liebig fand, das häufig auch fauler Harn, wenn die Zersetzung nicht allzuweit vorgeschritten war, die nämlichen Resultate gab, wie frischer Harn. Wenn hierbei eine Verbindung entsteht, die auf 1 Aeq. Ammoniak 2 Aeq. Quecksilber aufnimmt, so hätte man, da der Harnstoff bei seiner Fäulnis 2 Aeq. Ammoniak liefert, eine gleiche Menge Quecksilber für zersetzten, wie für unzersetzten Harnstoff nöthig. Wiederholte Versuche zeigten aber, dass dieses Verhältniss nicht constant blieb und dass öfters auch mehr von der Quecksilberlösung verbraucht wurde. Man muss desshalb bei genauen Versuchen Harnstoff und Ammoniak gesondert bestimmen und letzteres in Harnstoff

natrium, namentlich im Harn.

Bestimmung umrechnen. Eine Portion Harn wird mit Barytlösung gevon Harnstoff und Chlor- fällt, ein 10 CC. entsprechendes Volum davon im Wasserbade bis zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt und sodann der Harnstoff wie gewöhnlich bestimmt. anderen Portion ermittelt man volumetrisch das Ammoniak. mittelst einer titrirten Schwefelsäure (in 500 CC. 16,333 Grm. SO<sub>3</sub>, HO), von welcher jeder Cubikcentimeter 11,32 Milligrm. Ammoniak = 20 Milligrm. Harnstoff entspricht. Die Bestimmung wird schärfer, wenn man von dem mit Baryt versetzten Harn ein bestimmtes Volum der Destillation unterwirft und das übergehende Ammoniak in einem bekannten Volum der titrirten Säure auffängt; mittelst einer alkalischen Probelösung titrirt man sodann den Rest der freien Säure (vgl. auch S. 657 ff.).

Restimmung des Harnstoffes im Harn.

- C. Neubauer (1) beschreibt eine Modification der Millon'schen Harnstoffbestimmung. Diese beruht bekanntlich auf der Zersetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Stickstoff und Wägung der ersteren (2). Neubauer bewirkt nun diese Zersetzung in einem zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure eingerichteten Apparat, und ermittelt den aus Stickstoff und Kohlensäure, die durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet werden, bestehenden Gewichtsverlust. Durch Multiplication des letzteren mit 0,834 erhält man die Menge des Harnstoffs. Neubauer hat sich durch Versuche überzeugt, dass die extractiven Materien des Harns, Hippursäure, Zucker, so wie die darin enthaltene Harnsäure ohne Einfluss auf das Resultat sind.
- J. W. Draper (3) bestimmt den Harnstoff im Harn aus der Menge von kohlens. Baryt, der sich bildet, wenn man den vom Schleim befreiten Harn in einer Gasentbindungsflasche nach und nach mit rauchender Salpetersäure versetzt und das sich entwickelnde Gas mit Hülfe eines Aspirators durch zwei Barytwasser enthaltende Flaschen treten lässt.

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXIV, 22. - (2) Jahresber f. 1847 u. 1848, 991. - (3) Phil. Mag. [4] VI, 290; J. pr. Chem. LX, 381.

G. Zimmermann (1) hat eine zexacte Methode der Blutanalyse. Blutanalyse. Beschrieben. P. du Bois-Reymond (2) gab mathematische Darlegungen, dass der bisher und insbesondere von Vierordt eingeschlagene Weg der Blutanalyse nicht zu richtigen Resultaten führen könne, und Vierordt (3) hat dagegen geantwortet. Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen.

Vorschläge zu verbesserten Büretten oder leichterer Apparate. Herstellung solcher Messapparate machten Kersting (4) und Bolley (5); über Mohr's verbesserte Bürette vgl. S. 617.

Einen einfachen Apparat zum Auffangen von Gasen über Wasser oder Quecksilber beschrieb W. M. Williams (6); C. Brunner (7) eine Vorrichtung, das Volum von Gasen durch das Gewicht einer durch sie verdrängten Flüssigkeit genau zu bestimmen. Frankland und W. J. Ward (8) veröffentlichten die Construction eines verbesserten Apparats zum Messen von Gasen und zu Gasanalysen.

Als Colorimeter beschrieb Alex. Müller (9) eine Vorrichtung, die Intensität der Farbe einer Flüssigkeit zu bestimmen; er misst die Dicke der Flüssigkeitsschichte, durch welche hindurch die Farbe einer complementär gefärbten Glasscheibe gerade neutralisirt erscheint.

Einen Apparat zum Graduiren cylindrischer Glasgefässe beschrieb Westhoff (10).

(1) Arch. f. phys. Heilkunde XII, 155. — (2) Zeitschr. f. ration. Medicin, v. Henle u. Pfeufer, neue Folge, IV, 44. — (3) Arch. f. physiol. Heilk. XIII, 299; Zeitschr. f. ration. Med., neue Folge, IV, 401. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 33; Dingl. pol. J. CXXIX, 452. — (5) Aus Schweizer. Gewerbebl. 1852, Nr. 19 u. 20 im polytechn. Centralbl. 1853, 52; Arch. Pharm. [2] LXXIV, 194. — (6) Chem. Soc. Qu. J. VI, 44; Pharm. Centr. 1853, 390. — (7) Arch. ph. nat. XXII, 5; J. pr. Chem. LX, 37. — (8) Chem. Soc. Qu. J. VI, 197; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 82. — (9) J. pr. Chem. LX, 474; Pharm. Centr. 1854, 358; Dingl. pol. J. CXXXII, 132. — (10) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 131; Dingl. pol. J. CXXXII, 186.

Apparate.

Mohr (1) beschrieb eine Vorrichtung, erhitzte Luft als Gebläse bei der Glasblaselampe (in welcher er mit Terpentinöl gesättigten Holzgeist als Brennmaterial wählt) anzuwenden. H. Sainte-Claire Deville (2) beschrieb eine zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen bestimmte Lampe, worin ein dampfförmig zugeführter Kohlenwasserstoff, z. B. Terpentinöldampf, unter starkem Luftzutritt verbrannt wird. Eine Gebläselampe, die mit Gas gespeist wird, beschrieb Heeren (3). Apparate, um organische Analysen mittelst Gas als Heitzmaterial auszuführen, beschrieben Magnus (4) und A. W. Hofmann (5). Berthelot (6) theilte seine Erfahrungen hinsichtlich der Vorrichtungen und Vorsichtmaßregeln mit, die zu beachten sind, wenn man Körper in verschlossenen Gefäßen bei erhöhter Temperatur auf einander einwirken lassen will.

Um Schwefelwasserstoffgas ohne Unannehmlichkeit zu entwickeln und bereit zu haben, construirten Fresenius (7) und Mohr (8) besondere Vorrichtungen. Als Material, Salzsäure und verdünnte Salpetersäure aufzubewahren und von einem Ort zum andern zu leiten, kam Gutta-Percha in Anwendung (9); hinsichtlich der Anwendung derselben zum Aufbewahren von Flußsäure vgl. S. 333. Einen Vorlege-Apparat zum Auffangen ätherischer Oele beschrieb Alex. Müller (10). Ueber die Anwendung des Centrifugalapparats zum Abscheiden von Niederschlägen machte Grüneberg (11) Mittheilungen.

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXVIII, 191. — (2) Compt. rend. XXXVII, 1003; Pharm. Centr. 1854, 107; Pogg. Ann. XCII, 183 (mit Abbildung), aus Moigno's Cosmos 1854, 329. — (3) Dingl. pol. J. CXXIX, 340. — (4) J. pr. Chem. LX, 32. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 209; Ann. Ch. Pharm. XC, 235; Ann. ch. phys. [3] XL, 223. — (6) J. pharm. [3] XXIII, 351. — (7) J. pr. Chem. LVIII, 177; Dingl. pol. J. CXXVIII, 192; Pharm. J. Trans. XIII, 130. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXV, 129. — (9) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 128 in Pharm. Centr. 1853, 464. — (10) Aus d. polytechn. Centralbl. 1852, 1490 in Arch. Pharm. [2] LXXIV, 195. — (11) J. pr. Chem. LX, 171; vgl. Jahresber. f. 1852, 749.

Boussing ault hat mittelst des S. 657 ff. angegebenen Regen., Verfahrens den Ammoniakgehalt verschiedener Arten Wasser Quell- und bestimmt, und für das an verschiedenen Orten und Zeiten gesammelte Flusswasser, Quellwasser und Regenwasser sehr verschiedene Resultate erhalten. Wir können diese hier nicht in allen Einzelheiten wiedergeben, sondern müssen uns darauf beschränken, die allgemeineren Ergebnisse mitzutheilen.

\*

Schon in seinen ersten Untersuchungen (1) fand Boussingault, das das Regenwasser im Allgemeinen mehr Ammoniak enthält, als das Flufs- und Quellwasser. Im Mittel aus 47 Bestimmungen mit Regenwasser, das von den letzten Tagen des Mai's bis October 1853 am Liebfrauenberg in den Vogesen gesammelt war, enthielt 1 Liter Regenwasser 0,79 Milligramm Ammoniak (1 Liter Regenwasser zu Paris gesammelt hingegen beträchtlich mehr, bis zu 4 Milligramm). 1 Liter Flusswasser enthielt durchschnittlich 0,17 und 1 Liter Quellwasser durchschnittlich 0,09 Milligramm Ammoniak (die Versuche mit solchem Brunnenwasser sind hier nicht berücksichtigt, welches ohne Zweifel mit faulenden Substanzen verunreinigt war; 1 Liter Brunnenwasser von Paris enthielt bis zu 34 Milligramm Ammoniak). 1 Liter Meerwasser von Dieppe enthielt 0,2 Milligramm Ammoniak; 1 Liter Rheinwasser, bei Lauterburg geschöpft, im Juni 1853 0,49, im October 0,17 Milligramm Ammoniak (bei dem letzteren kleineren Ammoniakgehalt führt doch der Rhein in 24 Stunden 16245 Kilogramm Ammoniak bei Lauterburg vorbei). 1 Liter Wasser von frischgefallenem Schnee enthielt 1,78 Milligramm; 1 Liter Wasser von zu gleicher Zeit gefallenem Schnee, der aber 36 Stunden lang auf Gartenerde gelegen hatte, 10,34 Milligramm Ammoniak.

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 257; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 814: XXXVII, 207: Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 391; theilweise an den andern S. 657 angef. Orten.

Regen-, Brunnen-

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen (1) fand Quell- und Boussingault, dass der Gehalt des Regenwassers an Ammoniak um so kleiner ist, je länger es bereits geregnet hat, und dass somit bei länger dauerndem Regen der mittlere Gehalt des Wassers an Ammoniak kleiner ist. Stets enthielt auch das zu Ende Eines Regengusses gefallene Wasser weniger Ammoniak, als das im Anfang des folgenden Regengusses fallende, wie kurz auch die Zwischenzeit zwischen den beiden Regengüssen sein mochte. Boussingault erklärt diefs daraus, dass der größte Theil dieses Ammoniaks in der Form von kohlens. Ammoniak enthalten sei, welches dem Boden aus der Luft durch den Regen zugeführt, alsbald nach Beendigung des Regens wieder zu verdunsten beginne. Im Mittel aus den Resultaten, die mit dem Wasser von 77 Regengüssen, Thau- und Nebelniederschlägen am Liebfrauenberg Ende Mai's bis November 1853 erhalten worden waren, enthielt 1 Liter solchen Wassers 0,52 Milligramm Ammoniak (2), immer noch viel mehr, als Boussingault macht darauf auf-1 Liter Flusswasser. merksam, dass das aus verdampfendem Flusswasser gebildete Regenwasser nothwendig reicher an Ammoniak sein müsse, da es das zuerst Uebergehende bei der Destillation des Flusswassers ist und die zuerst übergehenden Portionen des Destillats von ammoniakhaltigem Wasser vorzugsweise den Ammoniakgehalt desselben enthalten (vgl. S. 658). Thau enthielt verhältnissmässig große Mengen Ammoniak, 1 Liter Thauwasser (am Liebfrauenberg gesammelt) in 6 Versuchen 1 bis 6 Milligramm Ammoniak. ergab etwa denselben Reichthum an Ammoniak; einmal sogar (am Liebfrauenberg) war das im Nebel condensirte

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XL, 129; im Ausz. Compt. rend. XXXVII, 798; XXXVIII, 249; Instit. 1853, 401. 415; Pharm. Centr. 1854, 17. 233; J. pr. Chem. LXI, 113. — (2) Bei einem Regenguss zu Paris am 3. Januar 1854 enthielt 1 Liter des zuerst niederfallenden Wassers 5,03, des zuletzt niederfallenden 0,79 Milligrm. Ammoniak, 1 Liter Wasser durchschnittlich 3,08 Milligrm.

Wasser so ammoniakalisch, dass es geröthetes Lackmuspapier sogleich bläute und in 1 Liter 49,7 Milligramm Quell- und Ammoniak enthielt (bei einem dichten Nebel zu Paris enthielt das Wasser desselben sogar auf 1 Liter 137,85 Milligramm Ammoniak).

E. Marchand (1) erinnert, dass er in den Brunnen-, Quell- und Flusswassern, die in den Arrondissements von Havre und Yvetot benutzt werden, auf 1 Liter Wasser 0,235 bis 1,47 Milligramm Ammoniak gefunden, in 1 Kilogramm Meerwasser von Fécamp 0,57 Milligramm Ammoniak.

Bineau (2) macht darauf aufmerksam, dass das langsamer fallende Regenwasser mehr Ammoniak aus der Luft absorbire, als das schneller fallende, und dass die Größe dieser Absorption auch von der Temperatur abhängen müsse. Der Ammoniakgehalt auf dem Lande ist kleiner, als der in Städten; der Ammoniakgehalt an Orten in der Umgebung von Lyon zeigte sich vergrößert, wenn der Wind dorthin von Lyon her kam. Auf dem Lande ist nach Bineau der mittlere Ammoniakgehalt im Sommer etwa doppelt so grofs als im Winter; in Lyon zeigte sich das Regenwasser im Winter hingegen reicher an Ammoniak, als im Sommer.

Barral (3) hat seine Untersuchungen über die im Regenwasser enthaltenen Substanzen (4) fortgesetzt, und jetzt, zur Vermeidung von Fehlerquellen, das Regenwasser auch in Platingefäsen aufgefangen und destillirt. Er theilt mit, dass nach der Untersuchung des während des Novembers 1852 auf der Sternwarte zu Paris in Platingefäßen gesammelten Regenwassers auf 1 Hectare Fläche 1210 Grm. Stickstoff durch den Regen zugeführt wurden, wovon 551 Grm. in Form von Ammoniak und organischer Substanz,

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 468; J. pr. Chem. LX, 314. — (2) Compt. rend. XXXVIII; 272; Pharm. Centr. 1854, 234. — (3) Compt. rend. XXXVI, 184; Instit. 1853, 35; J. pr. Chem. LVIII, 373; Pharm. Centr. 1853, 124. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 750.

Regen-, Brunnen-, Quell- und Flufawasser. 659 Grm. in Form von Salpetersäure; nach den Resultaten, welche das in gewöhnlichen (aus oxydirbarem Metall bestehenden) Regenmessern aufgefangene Regenwasser ergab, wurden in jener Zeit derselben Fläche 1366 Grm. Stickstoff zugeführt, wovon 595 Grm. in Form von Ammoniak und organischer Substanz und 771 Grm. in Form von Salpetersäure. — 5,57 Liter Regenwasser hinterließen beim Abdestilliren in Platin 183 Milligramm Rückstand, wovon 62 Milligramm in Aether, 12 in 36 grädigem Weingeist, 94 in Wasser löslich, 15 unlöslich waren. Das in Wasser Lösliche bestand fast ganz aus schwefels. Kalk, das im 36 grädigen Weingeist Lösliche aus Chlornatrium; der gelbe ätherische Auszug hinterließ beim freiwilligen Verdunsten kleine Nadeln einer stickstoffhaltigen organischen Substanz; das Unlösliche war Eisenoxyd.

Martin (1) fand in Regenwasser, das am 27. Mai 1853 bei heftigem Südwind zu Marseille gefallen war, für 1 Kilogramm Wasser 0,00429 Grm. Chlor und (nach Boussingault's Methode, vgl. S. 657 ff.) 0,003144 Grm. Ammoniak, aber keine Spur von Jod oder Salpetersäure.

Ueber den Jodgehalt natürlich vorkommenden Wassers vgl. S. 329 f.

Baumert (2) untersuchte die Zusammensetzung der Luft, welche in Regenwasser absorbirt war, das nach mehrstündigem Regnen aufgefangen wurde und 11°,4 warm war; er fand darin (nach Volumprocenten) 64,47 Stickstoff, 33,76 Sauerstoff, 1,77 Kohlensäure (vgl. S. 317). — E. Marchand (3) untersuchte die Veränderungen, welche das Wasser stehender Gewässer unter verschiedenen Umständen, bei Einwirkung oder bei Abschlufs des Lichts und durch den Einflufs der Bildung von Conferven, erleidet, und namentlich die Zusammensetzung der darin absorbirten Luft. Er fand die in Wasser, in welchem sich am Licht s. g. Priestley'sche Materie gebildet hatte, abschirte Luft

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 487; Instit. 1858, 384; J. pr. Chem. LXI, 62; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLI, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 17. — (8) Compt. rend. XXXVII, 719.

bestehend aus 33,5 Vol. Sauerstoff auf 66,5 Stickstoff, bei Brunnen-, Queil- und weiter vorgeschrittener Fäulniss des Wassers aus 20 Vol. Pluswasser. Sauerstoff auf 80 Vol. Stickstoff. In der Luft, welche in Wasser, das der Luft zugänglich, aber vor Licht geschützt war, bei 12º enthalten war, fand er 32 bis 33 Vol. Sauerstoff auf 68 bis 67 Vol. Stickstoff.

Das Mineralwasser von Krankenheil bei Tölz in Deutsche. Oberbaiern untersuchten Fresenius (1) (A die Bernhardsquelle, C die Johann-Georgenquelle) und Wittstein (2) (B die erstere, D die letztere Quelle). Fresenius fand darin auch noch Spuren von Brom, Borsäure, Baryt, phosphors. Kalk, Ammoniak; Wittstein Spuren von Brom, Borsäure, phosphors. Kalk. - Wackenroder und E. Reichardt (3) haben einen berichtigenden Nachtrag zu ihrer Untersuchung des Mineralwassers von Schandau in Sachsen (4) veröffentlicht; wir geben die von ihnen jetzt mitgetheilten Resultate unter E. In der folgenden Tabelle ist der Gehalt an Bestandtheilen für 1000 Th. Wasser durchweg dem Gewicht nach angegeben.

	A	В	C	D	E
Temperatur	7°	?	7º,6	?	_
Spec. Gew	1,000722	1,000315	1,000643	1,000321	_
			0,012287		0,00431
" Natron	0,005128	0,01258	0,012326	0,01535	<b>—</b>
" Kalk	-		_	· —	0,01087
Chlorkalium		_		'	0,00786
Chlornatrium	0,296608	0,26550	0,234291	0,28712	0,00700
Jodnatrium	0,001597	0,00159	0,001555	0,00176	_
2 f. kohlens. Natron	0,334488	0,29442	0,323301	0,38460	_
w w Kalk	0,101805	0,11349	0,091506	0,07115	0,24913
n n Magnesia	0,029753	0,02763	0,029812	0.02027	0,00832
	0,000249		0,000185	- I	0,01456
	0,000182	_	0,000120	_	
s Strontian	Spur	0,00060	Spur	Spur	
n n Lithion	Spur	Spur	Spur	0,00234	_
Kiesels, Thonerde	0.002034		0.002782		_
Kieselerde	0,009818	_	0,009060	_	0,01891
Basisch-kiesels. Natron .	-	0,01516	· —	0.01752	´—
Phosphors. Eisenoxyd .	·	0,00043	_	0,00051	_
Organische flatiganz	Spur	Spur	Spur	Spur	0,00331
Summe d. festen Bestandth.	0,791346	0,74310	0,717225	0,76229	0,31227
	0,01 <b>4</b> 210 0,001 <b>762</b>		0,019578 0,001200		_

(Die Citate folgen auf der nächsten Seite.)

Brunnen-,

In 100 Theilen des bei 100° getrockneten ocherigen Guell- und Plutswasser. Absatzes aus dem Mineralwasser von Schandau fanden Wackenroder und E. Reichardt:

```
21,895 | Magnesia
                                      Spuren | Schwefelsäure
Eisenoxyd
                                                                   0,124
                   2,276 Kupferoxyd
Eisenoxydul
                                              Sand u. unlösl. Silic. 63,483
                   0,495 Bleioxyd
                                              Organ. Substanzen
Thonerde
                                                                   4,404
Manganoxydoxydul 0,099 Arsenige Säure »
                                              Wasser
                                                                   5,072
                   1,435 Phosphorsäure 0,717
                                                        Summe 100,00
```

In 100 Theilen des lufttrockenen Ockers der eisenhaltigen Trinkquelle zu Pyrmont fand Hugi (5) 5,333 in Säuren Unlösliches, 85,070 kohlens. Eisenoxydul, 0.572 kohlens. Kalk, 0,103 arsenige Säure, 8,922 Wasser.

In dem s. g. Orber Badesalz, welches durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge der Soole bereitet wird, fand Bibra (6) 44,008 pC. Chlor, 13,742 Schwefelsäure, 12,424 Kalium, 19,098 Natrium, 3,438 Kalk, 4,359 Magnesia, 0,716 Kicselerde, 0,030 Thonerde und Eisen, Spuren von Jod, Bor, Lithion, Phosphorsäure und organischer Brom. Substanz.

Seyferth (7) untersuchte das Mineralwasser von Wolkenstein im Erzgebirg (A), Wandesleben (8) das von Langenbrücken in Baden (B; er fand darin auch Spuren von Mangan, und erhielt aus 80 bad. Mass Wasser 0,012 Arsen und 0,330 Chlorlithium). Fehling (9) theilte Analysen des Wassers aus dem Bopserbrunnen bei Stuttgart mit, durch van Groningen (C) und Klett (D) ausgeführt (bei Regenwetter ist der Gehalt an Salzen kleiner). Net-

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 156; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LXXV, 301; Pharm. Centr. 1853, 405. - (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 42. - (3) Arch. Pharm. [2] LXXV, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 748. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 755. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXIV. 19; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 336. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII. 179; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 371; Pharm. Centr. 1853, 670. -(7) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 373; Pharm. Centr. 1853, 222. -- (8) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 248; Jahrb. pr. Pharm. XXVI. 353; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 869; Pharm. Centr. 1858, 542 - (9) Württembergische naturwissensch. Jahreshefte, 9. Jahrg. (1858), 125; Pharm. Centr. 1853, 158.

wald (1) untersuchte das Mineralwasser zu Hall bei Krems- Brunnen-, minster in Oesterreich (E), wie es sich früher aus mehre-Flusswasser. ren Quellen im dortigen Schachte mischte. Für das Wasser des Schlossbrunnens zu Carlsbad giebt Göttl (2) die unter F aufgeführten Bestandtheile (in dem Ocher dieser Quelle giebt er als Bestandtheile auch Kupfer, Zinn, Antimon, Blei, Arsen an; in der Mutterlauge, die nach der Bereitung des Salzes aus dem Wasser bleibt, auch Baryt, Strontian, Chrom, und er vermuthet darin auch Selen). »Das Goldbrünnel« bei Bistran in Böhmen enthält nach Daubrawa (3) die unter G aufgeführten Bestandtheile (der Kesselstein des Wassers enthalte auch Spuren von Lithion). Folgende Zusammenstellung giebt die Bestandtheile für 1000 Gewichtstheile Wasser; unter der freien Kohlensäure ist auch die zur Bildung zweifach-saurer Salze nöthige einbegriffen.

		1	В	c	D	E	F	G
Temperatur		310	80,5	140	142	11°,2	47°,5	70
Spec. Gew		1,00258	1,00152	1,00170	1,00178	1,0108	1,00495	?
Chlornatrium		0,00286		0,0429	0,0421	14,5887		0,00180
Chlorkalium	•	0,00410	-	J 0,0123	0,0421	0,0065		-
Chlorammonium	•		_	_	-	0,0043		. —
Chlormagnesium	•	0,00827		_	-	0,3414		0,00129
Chlorcalcium	•	0,02764	_		-	0,3819		0,00422
Jodnatrium	•	_	_	_	_	0,0079		
Jodmagnesium	•	- 1	-	-	_	0,0371		_
Brommagnesium	•	l <del></del>		_	-	0,0674		
Schwefels. Kali	•	0,17708				_		0,00188
" Natron .	٠	-	0,0317	0,0074	0,0061	<b>–</b> ,	0,1321	0,00124
• Kalk	•	_	0,0783			_	_	
" Magnesia .	•	_	_	0,0503	0,0516	_		_
Kohlens. Natron	•		_		l —		0,1114	
"Kalk	•	0,01985		0,2160	0,2110	0,0626		0,09746
" Magnesia	•	_	0,0355	0,1270	0,1311	0,0315		0,00194
" Eisenoxydul	•	0,00685		0,0040	0,0034	0,0114		_
Thonerde	•	_	0,0012	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0,000 -	_	0,0040	_
Eisenoxyd	•		_	_	<b>-</b>		0,0003	
Kieselerde	•	0,00330	0,0181	0,0146	0,0114	0,0095		0,00194
Kiesels. Thonerde	•	_	_	-	-	0,0088		_
Phosphors. Kalk	•	_	_	_	_	0,0034		
Organische Substanz .	•	0,00055		Spur	Spur	0,0026		0,01493
Summe d. festen Bestand	h.	0,25050	0,4780	0,4622	0,4567	16,5600	0,5495	0,12674
Freie Kohlenstate		0,09555	1.8741	?	?	0,1401	?	0,06880
Schwefelwasserstoff .	•		0,0068	_	_		_	_

<sup>(1)</sup> Untersuchung des Mineralwassers zu Hall bei Kremsmünster, Linz 1853. — (2) Oesterreichische Zeitschr. f. Pharmacie, 1858, 253. 266. — (3) Daselbst, 845.

Brunnen-,

Ferstl (1) untersuchte die Mineralwasser von Luhat-Plusswaser. schowitz (in Oesterreichisch-Schlesien) und zwar A (der folgenden Tabelle) das Wasser des Vincenz-Brunnens, B das des Amand-Brunnens, C das des Johannisbrunnens, D das der Luisenquelle.

Ungarische.

R. v. Hauer (2) untersuchte das Mineralwasser von Roggendorff (E), und Ragsky (3) das der Ivandaer Quelle im Banat (F).

In 1000 Theilen Wasser sind enthalten (unter der freien Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige mit einbegriffen):

	A	B	C	D	E	F
Temperatur	80,4	7*,6	7°,6	9°,2	?	?
Spec. Gew	E .	1,0070	1,0092	1,0125	1,0148	1,0192
Chlorkalium	0,2338	0,2077	0,2790	0,2108	_	
Chlornatrium	3,0635	3,3533	3,6314	4,3593	0,285	_
Chlormagnesium	l –		_	_	_	1,9022
Bromnatrium		0,0132		0,0116	-	_
Jodnatrium		0,0168		0,0237	- '	<b> </b>
Fluorcalcium		0,0018			_	_
Phosphors. Thonerde	0,0047	0,0048	0,0041	0,0086	<u>-</u>	<b> </b>
Eisenoxyd .	_	_	_	-	-	0,0010
Kohlens. Natron		4,6404		5,6265		-
" Lithion		0,0019		0,0017	<b> </b> —	l —
" Magnesia	0,0550	0,0740	0,0718	0,0667	_	0,0272
Baryt		0,0084		0,0088		l '-
"Kalk	0,6100	0,6276	0,6347	0,5739	0,034	0,2997
" Strontian	0,0122	0,0150	0,0102	0,0157	_	l <u>'</u>
» Eisenoxydul .	0,0145	0,0177	0,0123	0,0242	0,008	l –
» Manganoxydul .	0,0047	0,0048	0,0041	0,0033		l —
Salpeters. Magnesia	l  —		_	_	_	0,3729
Schwefels. Kalk	_	_		_	1,648	3,3848
" Magnesia	_	_		_	6,221	_
" Thonerde	l —	_	_	_	0,033	_
" Natron	. —	_	_	_	3,931	15,2787
" Kali	<b>—</b>	_	_	_	0,018	0,0145
Kieselerde	0.0515	0,0140	0,0540	0,0620	0,021	0,0239
Organische Substanz	-	-	_		—	0,1472
Summe d. festen Bestandth.	7.1398	9.0014	10,6579	10,9980	12.194	21,4521
Abdampfrückstand bei 100°			10,6750			21,452
Freie Kohlensäure	5,3846	4,4978	4,0857	3,6940	,	١,

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 4, 683. -(2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 1, 154. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 4, 700.

C. H. Clarke und H. Medlock (1) untersuchten Brunnen. mehrere Brunnenwasser bei London : das Wasser des tiefen Pluftwasser. Brunnens zu Westbourne-Park (230 Fuss tief, 15 Fuss in den Kalkstein niedergesenkt; untersucht wurde A das aus dem Kalkstein und B das aus der darüber liegenden Sandschichte zufliessende Wasser) und des zu Russel-Square (230 Fuss tief, 100 Fuss in den Kalkstein niedergesenkt; C), ferner das Wasser des 235 Fuss tiefen artesischen Brunnens des Hanwell-Irrenhauses (D). In 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) sind enthalten (die Menge der festen Bestandtheile ist in Grains, die der freien Kohlensäure in englischen Cubikzollen für 7° angegeben):

	A	В	C	D
Kohlens. Kalk	3,3878	3,4978	2,2519	5,1451
🕶 Magnesia	1,7425	2,1223	0,6908	4,6746
Chlornatrium	17,0205	17,7083	12,8116	9,9072
Schwefels. Natron	5,7733	8,2148	9,4181	2,5980
Kohlens. Natron	5,2200	4,7100	9,7261	8,0642
Schwefels. Kali	21,0949	19,1220	11,6213	20,0590
Kieselerde	0,4712	0,6529	0,8037	0,1817
Eisen, Thonerde u. phosphors.	1	1	· '	· ·
Salze	0,6247	0,3430	0,2663	0,8217
Organische Substanzen	1,0502	0,7191	0,7690	1,8033
Summe d. festen Bestandtheile Abdampfrückstand, direct	56,3851	57,0895	48,3588	47,7548
bestimmt	56,6812	57,1927	47,7511	47,9600
Freie Kohlensäure	25,0870	25,1660	22,0120	25,4348

Planta und Kekulé (2) untersuchten das Schwefelwasser von Serneus im Canton Graubünden (Quellentemperatur 9°; spec. Gewicht 1,00073). Sie fanden in 1000 Th. Wasser (die gasförmigen Bestandtheile sind angegeben in Cubikcentimetern für 1000 CC. Wasser bei Normalbarometerstand und der Quellentemperatur):

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 115; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 364; Pharm. Centr. 1854, 59.

Brunnen-, Quell- und Flufswassor. Schwei- zerische.	Kohlens.  " " Schwefele " Chlornatr Thonerde	Magnesia Eisenoxydul Natron 3. Kali Natron ium	0,2885 0,1097 0,0003 0,1026 0,0391 0,0447 0,0018 0,0012	Phosphorsku: Baryt, Stron: Fluor Jod, Brom Mangan Quellskuren Wirklich frei S. g. freie K	tian Spuren  nicht nachweisbar  e Kohlensäure 69«
	Kieselerd Summe di	e eser Bestandtheile	0,0077	Schwefelwass	
	Abdampfi	rückstand	0,5380		

Für das Mineralwasser von Saxon im Canton Wallis hatte P. Morin früher (1) in 1000 Theilen die unter A angegebenen Bestandtheile gefunden, und namentlich bei der Aufsuchung des Jods und des Broms negative Resultate erhalten. Nach späteren Mittheilungen von Pignant, Césati und Claivaz (2) sollte im Gegentheil dieses Mineralwasser stark jodhaltig sein (0,1 Grm. Jod im Liter enthalten), und Rivier und Fellenberg (3) erhielten bei der Bestimmung einzelner Bestandtheile die unter B angegebenen Resultate. Morin (4) wiederholte nun seine Untersuchung dieses Mineralwassers; in solchem, das ihm zugeschickt worden war, fand er 0,03 bis 0,15 Grm. Jod (aber kein Brom) auf das Liter Wasser, in solchem, das er selbst geschöpft oder das er selbst hatte schöpfen lassen, hingegen kein Jod; in 1000 Theilen des letzteren Wassers fand er jetzt die unter C aufgeführten Bestandtheile Chatin fand, wie Morin (5) mittheilt, in 1 Liter des Mineralwassers von Saxon nur 1/300 Milligramm Jod. Heidepriem und Poselger (6) fanden in verschiedenen Flaschen des ihnen zur Untersuchung zugesendeten Wassers sehr verschiedene Mengen Jod, die übrigen Bestandtheile aber in nahezu constantem Verhältniss; die Resultate ihrer Versuche sind, für 1000 Th. Wasser, unter D angegeben.

<sup>(1)</sup> Bibliothèque universelle de Génève, 1844, Mai, 139. - (2) Arch. ph. nat. XXI, 192. 205. — (3) Arch. ph. nat. XXI, 59. — (4) Arch. ph. nat. XXII, 52; J. pharm. [3] XXIII, 188; im Ausz. J. pr. Ches. LVIII, 483; Pharm. Centr. 1853, 325. — (5) Arch. ph. nat. XXIII, 52. - (6) J. pr. Chem. LVIII, 473; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 324.

Rivier und Fellenberg (1) untersuchten nun an Ort Brunnen-, ınd Stelle in kurzen Intervallen das Mineralwasser auf sei-Fluswa ien Jodgehalt, und fanden diesen rasch wechselnd, zwischen ) und 0,1 Grm. Jod auf das Liter Wasser betragend; in ziner in der Nähe der Quelle vorkommenden Felsmasse anden sie einen bedeutenden Jodgehalt, so dass aus 1000 Theilen derselben siedendes Wasser bis zu 1,6 Jod auf-14hm: sie theilten endlich noch zwei Analysen des, zu verchiedenen Zeiten geschöpften, Mineralwassers von Brauns nit, deren Resultate unter E und F angegeben sind. Morin (2) hat endlich eine Zusammenstellung der Remltate der verschiedenen Untersuchungen gegeben, und tält es für wahrscheinlich, dass in der neueren Zeit zu lem früheren jodfreien Mineralwasser eine intermittirende odhaltige Quelle Zutritt gefunden habe; er fand jetzt in lem Wasser bis zu 0,11 Grm. Jod im Liter.

	A	В	C	D	E	F
Cohlensäure	0,037	unbestimmt	0,1480	0,2180	0,2418	0,2533
Thior	0,005	0,0115	0,0098	0,0154	0,0114	0,0327
fod	Ó	0,0902	0	0,148 bis 0,046	0,0658	0,0015
lehwefelsäure	0,258	0,1768	0,1600	0,1740	0,1655	0,1639
salpetersäure	Spur	l '—	Spur	· —	·-	·—
Phosphorsäure	Spur	0,0060	Spur	_	Spur	Spur
Cieselerde	1000	unbestimmt Spur	0,0120	0,0110		0,0095
Chonerde	7 0,000	Spur	0,0005	Spur	Spur	Spur
dagnesia	0,125	0,0533	0,0631	0,0598	0,0641	0,0534
Kalk	0,018	0,1590	0,1537	0,1532	0,1495	0,1484
Satron	0,011	unbestimmt	0,0133	0,0501	0,0515	0,0344
Kali	0,017	unbestimmt	0,0179	0,0255	0,0173	0,0275
Zisenoxyd	Spur	Spur	0,0005	Spur	Spur	Spur
Organische Substanz	unbest.	0	0,0880		_	
Summe d. Bestandth.	0,476		0,6668			

Chatin (3) veröffentlichte die Resultate, welche er pei der Untersuchung der Trinkwasser von Fully und Saillon m Canton Wallis bezüglich des Jodgehalts erhalten, und and darin eine Unterstützung der Ansicht (4), dass das

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LIX, 303. — (2) Arch. ph. nat. XXIII, 44. — 3) Compt. rend. XXXVI, 652. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 320; f. 852, 342 f., 753.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Schweiserische.

Auftreten von Kropf und Cretinismus mit dem Gebrauch jodfreien Trinkwassers in Zusammenhange steht. — Bolley (1) hat auf den reichen Jodgehalt eines bei Birmentorf im Canton Aargau spärlich hervorquellenden Mineralwassers aufmerksam gemacht.

Französische. Limouzin-Lamothe (2) giebt für mehrere Mineralwasser aus dem Dep. des Aveyron, namentlich das von Andabre (A), von Prugnes (B) und von Cayla (C der Princessenquelle, D der Magdalenenquelle, E der Rosenquelle) folgende Zusammensetzung an (für 1 Liter Wasser die festen Bestandtheile nach Grm., die freie Kohlensäure nach Liter):

	A	В	C	D	E
2 f. kohlens. Natron	1,8288	0,340	<del>                                     </del>	i –	_
s Kalk	0,2850	0,545	0,271	0,360	0,348
" " Magnesia " Eisenoxydul .	0,2345 0,0652	0,265	0,115	0,135	0,094
Schwefels. Natron	0,6998	0,130	0,146	0,240	0,200
" Kalk	0.0790	unbest.	<u> </u>	0,220	,,,,,,,,,
Chlorcalcium	0,0150	0,085	0,087	0,090	0,092
Chlormagnesium	0,0150	-	]	0.015	0,005
Quells. Eisen	\	-	0,010	0,015	0,000
Thonerde	0,0005	0,035	0,050	0,055	0,050
Organische Substanz	0,0200 *)	<b>!</b> _	Spur	. Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile	3,2428	1,560	0,679	0,895	0,789
Freie Kohlensäure	11,139	11,500	01 ,895	01,912	11,049
	•) incl. \	erlust.	•		

E. Billot (3) hat hinsichtlich der Zusammensetzung einiger Wasser bei Besançon Untersuchungen angestellt, und für 1 Liter Wasser des Doubs (A), des Quellwassers bei Bregille (B) und der Grand' Rue (C), die unten angegebenen festen Bestandtheile (in Grm.) gefunden. 1000 Grm. Mineralwasser von Orezza in Corsica enthalten nach Poggiale (4) die unter D angegebenen Bestandtheile, auch

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 51. — (2) J. chim. méd. [3] IX, 716. 763. — (3) J. chim. méd. [3] IX, 569. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 277.

Spuren von kohlens. Mangan- und Kobaltoxydul, Arsensäure, Fluorcalcium und organischer Substanz. In 1 Liter des Mineralwassers von Sulzbach im Elsass (Quellentemperatur 10°,5; spec. Gew. 1,002105) fand Oppermann (1) die unter E angegebenen Bestandtheile (die festen in Grm., die freie Kohlensäure in Cubikcentimetern für 10° ausgedrückt; auch Spuren von Phosphorsäure und Borsäure wurden gefunden, und im Ocker der Quelle Arsen).

Brunnen-,							
Quell- und							
Plufswasser.							
Fran-							
zösische.							

	A	В	c	D	E
Chlorkalium	T -	. –	i –	0,014	<u> </u>
Chlornatrium	0,003	0,0030	_	0,014	0,134256
Chlorcalcium	0,005	<b>—</b>	i — ·	ſ —	-
Chlormagnesium	<b> </b> -	0,0006	0,0072	_	_
Kohlens. Natron		. —		_	0,650464
, Kalk	0,080	0,3000	0,3100	0,602	0,484750
Magnesia	0,030	0,0050	0,0086	0,074	0,176749
" Eisenoxydul	<u>-</u>		'—	0,128	0,023200
" Lithion		· _	_	Spur	0,004928
Schwefels. Natron	_	_	0,0046		0,009293
"Kalk	0,006	0,0080	0,1000	0,021	l
• Kali	· —	·—	<u> </u>	_	0,114707
Salpeters. Kalk	_	0,0082	l —		_
Thonerde	0,002	<b>_</b>	0,0094	0,006	0,006250
Kieselerde	I -	0,0350	0,0315	0,004	0,056712
Summe	der fest	en Bestar	ndtheil <b>e</b>	0,849	1,661309
Freie H	Cohlensäu	re		1248cc	1789cc

Béchamp (2) fand in 1000 Th. des Mineralwassers von Sulzmatt (Dep. des Oberrheins):

Kohlensäure Schwefelsäure	2,99830 0,08060	Borsäure Phosphorsäure	0,04493	Magnesia Kalk	0,09910 0,16803
Chlorwasserst.		Thonerde	0,00890	Lithion	0,00490
<b>Kies</b> elerde	0,06350	Eisenoxyd	)	Natron	0,46478
		1		Kali	0.07989

O. Henry (3) theilte mit, Mazade's Angaben (4) über das Vorkommen seltener Bestandtheile in dem Mineralwasser von Neyrac (Dep. d. Ardèche) hinsichtlich des Nickels, Kobalts und Titans mit Bestimmtheit, hinsichtlich des Zirkoniums mit etwas weniger Zuverlässigkeit bestätigt

<sup>(1)</sup> Aus Mém. Mus. Strasb. 1853, IV, 21 in Jahrb. Min. 1854, 184. — (2) Compt. rend. XXXVI, 495; Instit. 1853, 91. — (3) In der S. 674 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 401. 757.

Brunnen. gefunden zu haben. Ueber das Wasser der Casernen und Flußwasser. Forts in und um Paris hat Poggiale (1) Untersuchungen angestellt, Fauré (2) über die stehenden Wasser der Landes in der Gironde.

Italifinische.

Poggiale (3) untersuchte unter den Mineralwassen von Viterbo das s. g. Schwefelwasser des Bullicame (A), sowie den daraus abgesetzten Schlamm (a), und die eisenhaltige Quelle (B), sowie den daraus sich abscheidenden Niederschlag (b). In 1000 Theilen Wasser (respect. 100 Theilen des bei 1200 getrockneten Absatzes aus dem Wasser) sind enthalten:

	A	В
Temperatur	58°	45°
Spec. Gew	1,00295	1,00290
Freie Kohlensäure .	0,4520	0,248
Schwefelwasserstoff .	0,0097	0,004
Kohlens. Kalk	0,7320	0,778
" Magnesia .	0,0140	0,009
Schwefels. Kalk	1,2440	1,178
" Magnesia .	0,1470	0,302
Chlorcalcium	0,0290	0,019
Chlormagnesium	0,0070	0,008
Jodnatrium	0,0130	0,010
Bromnatrium	Spur	Spur
Kohlens. Eisenoxyd?	0,0290	0,073
Arsensäure		Spur
Thonerde	0,0150	0,018
Kieselerde	_	0,089
Fluorcalcium	Spur	
Organische Substanz .	0,1980	0,021
Summe dieser Bestandth.	2,8897	2,757

	a	Ь
Schwefel	22,732	
Schwefels. Kalk .	0,113	3,274
Kohlens. Kalk	0,087	70,682
» Eisenoxydul	0,237	20,693
Chlorcalcium	0,006	0.400
Chlormagnesium .		0,403
Kieselerde		2,720
Kiesels. Salze	55,768	_
Thonerde	_	1,057
Arsensäure	_	0,140
Organ. Substanzen	21,037	1,031
	100,000	100,000

Schwedische.

Helleday (4) fand in 10000 Theilen des Wassers des s. g. Fahlu-Gesundbrunnens in der Nähe von *Fahlun* außer freier Kohlensäure (2,75 pC.?):

Schwefels	. Kali	0,06231	Kohlens. Kalk	0.13329
,	Natron	0,04111	» Magnesia	0,12862
"	Kalk	0,48011	Eisenoxydul	0,03967
Chlornatr	ium	0,07804	Manganoxydul	Spur
Kieselerde	3	0,12629	Extractivstoff	0,16840
Phosphore	säure	Spur		,

J. chim. méd. [3] IX, 150. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIX,
 — (8) J. chim. méd. [3] IX, 81; J. pharm. [3] XXIII, 114. —
 (4) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1852, 198 in J. pr. Chem. LX, 56.

Ueber einige Mineralquellen Griechenlands und der Griechische und und und und und und Türklische.

In einem Kieselabsatz der heißen vulkanischen Quel- Australische.

n von Taupo auf Neu-Seeland fand J. W. Mallet (2) r 100 Theile (nach dem Trocknen bei 100°):

SiO<sub>1</sub> Al<sub>1</sub>O<sub>1</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>1</sub> CaO NaCl HO Summe 94,20 1.58 0,17 Spur 0,85 3,06 99,86.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 290. — (2) Phil. Mag. [4] V, 285; pr. Chem. LIX, 158; Pharm. Centr. 1853, 330.

## Technische Chemie.

Metalle Eisen; Gewinnung desselben.

Fairbairn (1) theilte die Resultate von Versuchen und Le-strungen mit, welche entschieden dafür sprechen, dass bei Anwendung des Verfahrens vou Calvert (2) der Schwefelgehalt des Gusseisens vermindert und seine Festigkeit vermehrt wird. - Eck (3) veröffentlichte die Resultate, welche auf der Königshütte in Oberschlesien bei Anwendung von gebranntem Kalk (4) als Zuschlag an der Stelle des gewöhnlichen Kalksteins bei dem Betrieb der Coakshohöfen sich ergaben; hiernach betrug im Mittel der an zwei Hohöfen erlangten Ergebnisse bei Anwendung von gebranntem Kalk die Ersparniss an Coaks 3,1 pC., die Mehrproduction an Roheisen 2,85 pC. Eck erörtert, dass der durch Anwendung von gebranntem Kalk zu erwartende Vortheil sich auf jeder Hütte verschieden ergeben könne.

> A. Müller (5) fand in dem aus vanadinhaltigem Bohnerz von Eschwege (vgl. den Bericht über Mineralogie), welches zur Eisengewinnung auf der im Braunschweig'schen zwischen Alfeld und Einbeck gelegenen Carlshütte dient, dargestellten Roheisen Vanadin, Chrom, Molybdän, Arsen,

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 158; J. pr. Chem. LX, 51. — (2) Jahresber. f. 1852, 761. - (3) Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 434; Dingl. pol. J. CXXX, 349; Pharm. Centr. 1853, 337. - (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 675; f. 1852, 761. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; J. pr. Chem. LX, 63.

Phosphor, Silicium, Mangan, Calcium, Magnesium, Alumi-Gewinnung nium und Kohlenstoff. Das daraus dargestellte Stabeisen desselben. ist in der Regel sehr gut und zähe, obgleich es noch Spuren der obigen Körper, namentlich Vanadin enthält, welches letztere die Beschaffenheit des Stabeisens überhaupt eher zu verbessern als zu verschlechtern scheint. In der bei der Stabeisengewinnung gebildeten Frischschlacke, die über 3 pC. Phosphorsäure und 0,7 pC. Arsensäure enthielt. war das Vanadin in viel kleinerer Menge als im Stabeisen enthalten.

B. Kerl (1) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung einiger oberharzer Hüttenschlacken. Die Rohschlacke von der Silbernaaler Frischhütte bei Clausthal, wo aus abzängig gewordenen Gusssachen durch vereinigtes Klumpand Durchbrechfrischen geschmeidiges Eisen dargestellt wird, scheidet sich nicht selten in großen rhombischen Krystallen (Combinationen eines verticalen und eines horisontalen Prismas) aus, vom spec. Gew. 4,2 und nach E. Metzger's Analyse von der Zusammensetzung A (die Schlacke ist im Wesentlichen 3 FeO, SiO<sub>3</sub>). Ofenrauch vom Gargange des Altenauer Eisenhohofens ergab nach Bodemann's Analyse die Zusammensetzung B. Bodenann untersuchte ferner Eisenhohofenschlacken von der Steinrenner Eisenhütte, welche reine Eisensteine zur Darstellung eines gutartigen Holzkohlen-Roheisens für den Frischfeuerbetrieb verschmilzt, welches erfahrungsmäßig aur bei dem vollkommensten Gargange erfolgt; die untersuchten Schlacken sind C eine schwarze Schlacke und D sine graue Schlacke vom spitzen Ofengange. Auf demselben Werke setzte sich 1842, als mit der Anwendung von Hohofengasen und dann mit Torfgasen zum Puddeln Versuche angestellt wurden, an den Windleitungsröhren, wo liese mit den Hohofengasen in Berührung kamen, ein Be-

<sup>(1)</sup> Aus dem polytechn. Centralbl. 1853, 752 in Pharm. Centr. 1853, 558.

Eisen ; Gewinnung desselben. schlag an, für welchen Bodemann die Zusammensetzung E fand.

```
SiO, Al,O, Fe,O, FeO
                          CaO
                                 MgO MnO PbO ZnO CaCl Summe
                                                               98.9
A 32,4 2,0
                            0,9
            48,7 *)
                                             10,5
  26,6 ---
                                                              100,0
 59,4 14,9
                      6,0
                           19,8
                                  0,1
                                      Spur
                                                              100,2
                                       0,3
D 58,9 11,3
                          18,6
                                  0,3
                                                              98,2
E 57,3 1,7
             12,5
                           17,7
                                  0,8
                                                              100,5
```

Widtermann (1) stellte chemische Untersuchungen an hinsichtlich der s. g. Frischerei am Schwallboden, wie sie in Oesterreich und häufig auch in Stevermark durchgemacht wird und wo das Roheisen ohne Vorfrischung mit einem Male gar eingeschmolzen wird. Die folgenden Resultate wurden erlangt mit dem Material, wie es auf den k. k. Eisenwerken bei Reichenau, namentlich bei dem Frischfeuer zu Krumbach zu Gebote stand. Das zu verarbeitende Roheisen stammt aus den Hohöfen zu Eisenerz und besteht zum größten Theile aus großluckigen Flossen; es ergab in zwei Analysen die Zusammensetzung A. Der Schwallboden, aus kleinen Schlackenstücken und dicken Stücken garer Frischschlacken hergestellt, ergab die Zusammen-Die bei garem Gange fallende Frischschlacke setzung I. ergab die Zusammensetzung II, das dabei erlangte Dünneisen die Zusammensetzung B, das daraus fertig geschmiedete Stabeisen die Zusammensetzung C. Bei übergaren Gange gefallene, schwerschmelzbare und zähflüssige Schlacke ergab die Zusammensetzung III. Die bei zu starker Pressung des Windes während des Ausheizens, auch durch vieles Zusetzen von Hammerschlag entstehende rohe Schlacke, welche den Schwallboden auflöst, ergab die Zusammensetzung IV, die nach dem Auflösen des Schwallbodens vorhandene Schlacke die Zusammensetzung V. - 100 Pfund Roheisen gaben durchschnittlich 87 Pfund Stabeisen und 8,5 Pfund Schlacke.

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1858, Nr. 3, 498.

```
Fe
                 Mn
                                 Si
                                                        Ca
                                                               Mg
                                                                      Summe
                                                                                   Eisen;
                                                               0,02
                                                                                  Gewinnung
       94,57
                 1,06
                         3,79
                                0,34
                                        0,02
                                                0,07
                                                       0,05
                                                                       99,92
                                                                                  desselben.
       94.68
                 0.98
                         3,83
                                 0,41
                                        0,02
                                                0,04
                                                       0,07
                                                               0,01
                                                                      100,04
       98,96
                 0,35
                         0.16
                                 0,03
                                       Spur
                                              Spur
                                                                       99,50
       98,79
                 0,50
                         0,24
                                0,05
                                       Spur
                                              Spur
                                                                       99,58
       99,69
                 0,23
                         0,07
                               Spur
                                       Spur
                                              Spur
                                                                       99.99
       99,63
                 0,25
                         0,04
                                Spur
                                       Spur
                                              Spur
                                                                       99,92
              SiO, Fe,O, MnO CaO MgO KO NaO PO, Al,O, Summe
   (a 69,28
              9,02 5,29 5,83 5,00 2,48 0,75 0,52 0,14 0,12
 I {b 69,48
               9,86 5,74
                            5,49 5,05 2,54 0,64 0,57 0,17 0,22
                                                                          99,76
II \begin{cases} a 68,70 & 8,08 \\ b 67,76 & 8,12 \end{cases}
                                   4,42 2,72 0,35 0,42 0,14 0,13
                     8,32
                            5,53
                                                                          98.81
                     9,13
                            5,47
                                   4,51 2,65 0,47 0,43 0,11 0,13
                                                                          98,78
III a 58,01 17,43 5,54
                            7,40
                                   7,33 3,61
                                               0,74 0,43 0,15 0,20
                                                                         100,84
                                                            0,11 0,23
   b 58,34 17,52 5,12
                            6,92
                                   7,36 3,50
                                                ?
IV {a 54,00 11,33 16,18 b 50,53 11,28 20,59
                            9,23
                                   6,45 1,24 0,62 0,53 0,29 0,11
                            9,44
                                   6,53 1,35 0,57 0,41 0,32 0,20 101,22
V {a 51,45 15,16 16,04 8,54 6,68 1,34 0,63 0,42 0,17 0,18 100,61 b 51,59 15,19 15,77 8,63 6,70 1,44 0,63 0,40 0,19 0,22 100,76
```

Zur Bereitung gleichartigen Gusstahls, so dass der Kohlegehalt des Products im Voraus berechnet werden kann, schlug E. J. B. Karsten (1) vor, aus reinem Spatheisenstein dargestelltes weißes Roheisen mit Spiegelslächen (dessen Kohlegehalt zu 5,6 pC. angenommen werden kann) und bestes Stabeisen (mit durchschnittlich 0,25 pC. Kohle) zusammenzuschmelzen, und er theilt die Resultate der Versuche mit, welche nach diesem Versahren angestellt wurden und bei Beachtung der von ihm genau angegebenen Umstände einen zu schneidenden Instrumenten und Feilen gut sich eignenden, aber spröden und nur schwer schweißbaren Stahl gaben.

Ueber Darstellung von Stahl und Eisen, wo die Entkohlung des Roheisens durch Glühen in Berührung mit einem Metalloxyd, namentlich Zinkoxyd, geschieht, hat Jullien (2) Mittheilungen gemacht.

Zum Zweck, das Eisen mit Kupfer zu überziehen,

Verkupferung von Eisen.

<sup>(1)</sup> Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 218; Polytechn. Centralbl. 1853, 274; Pharm. Centr. 1853, 209; Chem. Gaz. 1853, 283. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Déc. 1852, 299 in Dingl. pol. J. CXXVII, 276.

Verkupferung von Eisen. empfiehlt Bucklin (1), die Eisenstücke durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und Reiben mit Sand zu reinigen, zu waschen, in eine Lösung von Salmiak zu bringen, dann sie unmittelbar in geschmolzenes Zink (welches mit trockenem Salmiak bedeckt werden soll) und nach Ueberziehung mit einer Zinkschichte rasch in geschmolzenes Kupfer (welches mit irgend einer unverbrennlichen Substanz überdeckt ist) zu tauchen, bis das Zischen in diesem aufhört, wo sich ein vollständiger und dauerhafter Kupferüberzug auf dem Eisen finde. Durch wiederholtes Eintauchen in die Salmiaklösung, das Zink und das Kupfer lasse sich der Kupferüberzug in gewünschter Dicke hervorbringen. Die Metallstücke sollen dann durch Eintauchen in Salmiaklösung und Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Kupfer.

G. Werther (2) hat erörtert, dass bei der s. g. Cämentation von Kupferkiesen keineswegs eine Aenderung der Zusammensetzung und Erhöhung des Kupfergehalts im Inneren der Erzstücke ohne Aggregatsveränderung stattfinde, wie dies angenommen wurde, sondern dass bei diesem Process zuerst vorzugsweise das Schweseleisen oxydirt werde, das Schweselkupfer aber schmelze und sich in das Innere der Erzklumpen ziehe.

Bronze.

Bobierre (3) kam bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das zum Beschlag von Schiffen tauglichste Metall (4) zu dem Resultat, gute Bronze sei hierfür, was Dauer und Festigkeit betreffe, dem Kupfer und dem Messing vorzuziehen. Taugliche Bronze enthalte 4,5 bis 5,5 pC. Zinn; solche, die unter 3,5 pC. Zinn enthalte, sei nicht homogen und nutze sich sehr ungleich ab. Zusatz einer kleinen Menge Zink mache die Bronze für diesen Zweck noch geeigneter und lasse das Zinn sich in der Legirung gleichförmiger vertheilen.

<sup>(1)</sup> Aus d. Mechanic's Magazine, 1853, Nr. 1534 in Dingl. pol. J. CXXVIII, 54. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 321; Dingl. pol. J. CXXVIII, 202. — (3) Compt. rend. XXXVII, 181; Instit. 1853, 261. — (4) Jahresber. f. 1852, 770.

Hawranek(1) untersuchte die Zusammensetzung einiger Bronze. antiken Bronzen von verschiedenen Fundorten der österreichischen Monarchie: A einer celtischen Hacke von Jicinoves, B einer solchen von Duba, C eines Rings von Stockau, D eines gewundenen Stabes von Judenburg.

	8	A۵	Fe	Sn	Cu	Summe
A	0,17	0,14	0,26	4,70	94,70	99,97
B	0,38	1,89	0,42	5,20	92,40	99.74
$\boldsymbol{c}$	0,33	_	0,24	11,64	87,10	99,31
D	0,41	_	0,51	6,08	92,51	99,51

Girardin (2) untersuchte mehrere alte Bronzen mit folgenden Resultaten:

	A	В	C	D	E	F	G	H	1	K
Kupfer Zinn	85,9	85,0 14,2		37,2 18,8	45,1		72,0	76,1 22,3	71,0 26,0	71,9
Blei	14,1	-	21,5	44,0	14,0 40,9	9,9	28,0	Spur	26,0	6,1 21,9
Eisen Zink	=	0,8	=	Spur —	_	=	_	1,6	1,2 1,8	-

|100,0|100,0|100,0|100,0|100,0|100,0|100,0|100,0|100,0| 99,9

A Gallisches Beil, zu Antifer bei Étretat 1843 gefunden. — B Etruskisches Gefäßs. — C Antiker Spiegel, auf dem gallo-römischen Begräbnifsplatz zu Cany 1849 gefunden. — D Schnalle eines Säbelgehenks, 1850 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Envermeu gefunden. — E Ring, ebendaselbst gefunden; enthielt auch Spuren von Antimon. — F Gürtelschnalle, 1851 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Lucy bei Neufchätel gefunden. — G Schnalle, 1847 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Londinières gefunden. — H und I, Zwei Glocken in Rouen aus dem 12. Jahrhundert. — K Eine Klammer aus dem Mauerwerk der Cathedrale zu Rouen aus dem 14. Jahrhunderte.

Ueber Legirungen von Kupfer und Zinn vgl. auch S. 376. Girardin (3) untersuchte ferner die Zusammensetzung mehrerer antiker Münzen, welche 1847 zu Saint-André-sur-Cailly gefunden worden waren.

						a	Ь	c	d	e	f	g
Kupfe	r					81,4	88,8	85,1	84,9	89,5	89,0	88,8
Zink Zinn	:	:	:			18,6	10,3	11,5	10,5	9,6	10,2	8,0
Blei	·		·	·	<u>.</u>		0,9	3,4	4,6	0,9	0,8	3,2
						100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

a mit dem Bild der Antonia Augusta, auf der Rückseite mit der Umschrift Titus Claudius Caesar Augustus Imperator. — b mit dem Bild des Augustus Domitianus Consul. — c mit dem Bild des Imperator Caesar Nerva Trajan. Aug. German. — d mit dem Bild des Marcus Antonius Augustus Imperator. — e mit dem Bild des Marcus Aurel. Commod. Augustus. — f mit dem Bild des Alexander Severus. — g mit dem Bild des Philippus Augustus Pater Imperator.

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 273; J. pr. Chem. LX, 443; Pharm. Centr. 1853, 862. — (2) J. pharm. [8] XXIII, 252; J. pr. Chem. LX, 91. - (3) J. pharm. [3] XXIII, 257; J. pr. Chem. LX, 92.

Mossing. Faifst (1) untersuchte mehrere Arten Messing:

	Cu	$\mathbf{Z}_{\mathbf{n}}$	Fe	8n	Summe
а	86,38	13,61	Spur		99,99
•b	60,66	36,88	0,74	1,35	99,63
С	66,06	31,46	0,88	1,43	99,83

a englisches Gussnessing, durch schöne Farbe und Schärfe des Gusses augzeichnet. — b u. c Uhrenräder.

Nickel. Schlacke vom Nickelachmelsen.

V. Winter (2) untersuchte eine beim Nickelschmelzen auf der Dorotheahütte bei Dillenburg, wo geröstete Nickelerze (Schwefel-, Arsennickel, nickelhaltige Kiese) unter Kalk- und Quarzzuschlag im Krummofen geschmolzen werden, gefallene, ziemlich rasch erkaltete, schwarze krystallinische Schlacke, vom spec. Gew. 3,465, welche beim Behandeln mit Salzsäure in 40,7 pC. löslichen Antheils (von der Zusammensetzung A) und 59,3 pC. unlöslichen Antheils (B) zerfiel.

SiO, Al,O, FeO CaO MgO KO NaO CuO NiO,CoO,MnO Summe A 33.85 6,25 42,85 10,38 2,88 1,36 2,40 0,43 0,43 100,85 B 45,72 4,43 17,08 21,36 8,38 1,13 1,02 0,15 0,47 99,74

Gewinnung von Gold und Silber.

A. Parkes (3) liess sich folgendes Verfahren zur Trennung des Goldes vom Blei mittelst Zink patentiren. Das (durch Schmelzen der goldhaltigen Gebirgsart mit Blei und einem geeigneten Flussmittel erhaltene) goldhaltige Blei wird auf den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt und mit geschmolzenem Zink (1 pC. für Blei, welches auf 1 Tonne 10 Unzen Gold enthält; mit verhältnissmäsig mehr Zink bei größerem Goldgehalt des Bleis) versetzt, gut umgerührt, die Mischung wenigstens 1 Stunde lang ruhig gelassen, und dann die obere, aus goldhaltigem Zink bestehende Schichte, sowie sie erstarrt ist, von dem noch flüssigen Blei möglichst vollständig abgehoben. Enthält die abgehobene Legirung viel Blei, so wird dieses abgesaigert; zur Trennung des Zinks vom Gold wird ersteres unter Zusatz von wenig Kohlenpulver in einer thönernen Retorte abdestillirt. — Zum

<sup>(1)</sup> Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 571 in Pharm. Centr. 1853, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 221; J. pr. Chem. LXI, 444; Pharm. Centr. 1853, 668. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, March 1853, 161 in Dingl. pol. J. CXXVIII, 52.

Ausziehen des Golds oder des Silbers aus Erzen erhitzt Gewinnung Parkes das pulverisirte Erz, welches in der Tonne 10 bis und 811ber. 20 Unzen edles Metall enthält, mit 10 bis 20 pC. Blei (oder Zink) nebst 5 pC. Salmiak (oder Chlorzink), manchmal auch mit 1 pC. Kohlenpulver und, im Fall das Silber als Chlorsilber vorhanden ist, mit 1 pC. Brucheisen; die bis zum Schmelzen des Bleis oder Zinks erhitzte Masse wird 5 bis 10 Stunden lang durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt. später die gold- oder silberhaltige Legirung durch Schlämmen gesammelt, und das edle Metall auf irgend eine der bekannten Arten geschieden. Ist das zu verarbeitende Erz schwefelhaltig, so setzt Parkes Zink zu; im anderen Falle zieht er Blei vor.

Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der zur galvanischen Vergoldung dienenden, Cyangold in Cyankalium gelöst enthaltenden Flüssigkeit empfiehlt Bolley (1), die eingetrocknete Salzmasse mit gleich viel Salmiakpulver gemengt bis zu schwacher Glühhitze zu erhitzen, wo sich Chlorkalium, Chloreisen (wenn Blutlaugensalz angewendet worden) und Chlorgold bilden, welches letztere leicht vollständig zu metallischem Gold, das Chloreisen wenigstens theilweise unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt wird; nach dem Ausziehen des unzersetzten Chloreisens und des Chlorkaliums aus dem Rückstand mittelst Wasser bildet das Gold eine zusammenhängende lockere Masse, das Eisen leichte feine, mechanisch trennbare Flimmerchen. - Dasselbe Verfahren läßt sich bei Versilberungsflüssigkeiten anwenden; man behält neben dem Eisenoxyd (von dem Blutlaugensalz) Chlorsilber, das sich mittelst Ammoniak leicht lösen lässt; metallisches Silber, welches nur in geringer Menge und oft gar nicht entsteht, wird mittelst Salpetersäure ausgezogen.

<sup>(1)</sup> Schweizerisches Gewerbeblatt, Januar 1853, 8; Pharm. Centr. 1853, 460; Dingl. pol. J. CXXVIII, 301; Chem. Gaz. 1853, 354.

des Bilber

E. J. B. Karsten (1) hat bezüglich der Entsilberung aus Werkblei. des silberhaltigen Blei's mittelst Zink (2) mitgetheilt, wie er schon 1842 beobachtet, dass bei dem Schmelzen von solchem Blei mit Zink das Silber fast vollständig an das Zink übergeht. Die neuerdings gemachte Anwendung dieses Verhaltens veranlasste ihn zu neuen Versuchen, aus deren Resultaten wir - hinsichtlich der von ihm am practischsten gefundenen Vorrichtung zur Ausführung der Entsilberung in dieser Weise auf die Abhandlung selbst verweisend - Folgendes hervorheben. Ein Zusatz von 1 1/2 pC Zink zum Werkblei scheint ihm Behufs der Entsilberung desselben vollkommen hinreichend; doch ist die Entsilberung bei Operationen im Großen, selbst bei Anwendung der Concentrationsarbeit, nicht ganz vollständig zu erreichen. Die Ursache davon liegt in der Rührarbeit, die nicht umgangen werden kann, wo Oxydbildung eintritt und der unmittelbaren Berührung der Blei- und Zinktheilchen hinderlich ist, und namentlich eine schaumartige Masse entsteht, welche Zinkkörner in sich aufnimmt. In dem Schmelzkessel, wie er nach erfolgter Rührarbeit und beendigter Ruhezeit von dem Schaume befreit zum Ablassen des entsilberten Bleies bereit steht, findet sich eine Schichtenreihe von Metallgemischen, welche das Blei und das Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen erhalten; die oberste und silberreichste Schicht enthielt außer Silber und Zink noch 2 pC. Blei, in den unter der Oberfläche liegenden Schichten nahm der Zink- und damit der Silbergehalt rasch ab, aber selbst in den tiefsten Schichten des Kessels war das Blei noch zinkhaltig (mit 3/4 bis 1 pC. Zink). Das bei der Entsilberung des Werkbleies erhaltene Zink enthält stets noch einen Antheil Blei, der hinreichend ist, um das Silber auf dem Teste fein zu brennen, nachdem das Zink aus dem

<sup>(1)</sup> Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 192; Dingl. pol. J. CXXVII, 40. 121; im Ausz. Polytechn. Centralbl. 1853, 157; Pharm. Centr. 1853, 134. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 764.

Metallgemische ausgeschieden ist. Das Zink ließ sich ohne des Bilbert Schwierigkeit abdestilliren, wenn man dazu besonders and Workbleil. eingerichtete Muffeln anwendete, die sich von den in den oberschlesischen Zinkhütten gebräuchlichen dadurch unterschieden, dass sie vorn 4 Zoll hoch vom Boden bis auf eine Stichöffnung von 3/4 Zoll Durchmesser ganz geschlossen waren. - Karsten ist der Ansicht, dass bei dem geringen Metallverlust bei der Entsilberung der Werke durch Zink noch silberarme Werke, welche die Entsilberungskosten durch die Treib- und Frischarbeit nicht mehr tragen, nach dem ersteren Verfahren mit Vortheil entsilbert werden können, sofern dieses Verfahren bei dem unvermeidlichen geringen Rückhalt des Blei's an Zink überhaupt rathsam erscheint, welcher Rückhalt indessen durch Umschmelzen des Blei's auf dem Treibheerd entfernt werden könne.

Kerl und Wimmer (1) machten Mittheilungen über die Zusammensetzung des Treibmergels, welcher fast auf allen Harzer Silberhütten beim Treiben statt der Asche Eingang gefunden hat. Der auf den Hütten zu Oker und Altenau und der Sophienhütte benutzte Treibmergel (A) wird durch Mengen eines kalkigen Mergels mit einem thonigen Mergel oder mit Thonschiefermehl erhalten; der auf der Frankenscharner Hütte benutzte Mergel hat die Zusammensetzung B; der auf der Lautenthaler Hütte benutzte Treibmergel (C) wird aus kalkigem und thonigem Mergel Die ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzungen dieser Treibmergel sind

		A	В	$\boldsymbol{c}$
Kieselerde		22,24	21,22	22,24
Thonerde		5,39	6,41	6,76
Eisenoxyo	i .	4,88	4,04	3,54
Kohlens.	Kalk	65,65	66,14	66,41
n	Magnesia	1,84	2,22	1,05
		100.00	100.08	100.00

<sup>(1)</sup> Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 544 in Pharm. Centr. 1853, 368.

Gold- und Silberlegirungen.

Levol (1) hat, wie früher für die Legirungen von Silber und Kupfer (2), auch für die Legirungen von Gold und Silber, Gold und Kupfer, Silber und Blei untersucht, in wiefern sie nach dem Schmelzen und Erstarren in einer Kugelform von 50<sup>mm</sup> Durchmesser der ganzen Masse hindurch dieselbe, oder an verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung zeigen. — Von den Legirungen aus Silber und Gold untersuchte er die den Aequivalentverhältnissen Au<sub>2</sub>Ag, AuAg, AuAg<sub>2</sub>, AuAg<sub>10</sub> entsprechenden, und fand, dass jede derselben, wenn die Bestandtheile im Schmelzen gehörig gemischt worden waren, nach dem Erstarren in der Form in allen Theilen genau dieselbe Zusammensetzung hatte (3). Dasselbe war für die Legirungen von Gold und Kupfer der Fall, unter welchen Levol die nach den Aequivalentverhältnissen Au<sub>4</sub>Cu, Au<sub>5</sub>Cu, Au<sub>2</sub>Cu, AuCu, AuCu<sub>4</sub>, AuCu<sub>10</sub> zusammengesetzten untersuchte (die 2 letzteren Legirungen waren nur durch wiederholtes Umgießen und sorgfältiges Umrühren der geschmolzenen Masse homogen zu erhalten). Nicht aber war diess der Fall bei den Legirungen von Silber und Blei, wo, im Vergleich mit dem nach dem angewendeten Mengenverhältnis der Bestandtheile sich berechnenden Silbergehalt (in Tausendtheilen angegeben), der an verschiedenen Stellen der in der Kugelform erstarrten Masse gefundene sich folgendermaßen ergab:

	t	erechnet		gef	unden *)	
			oben	unten	neben	in d. Mitte
$\mathbf{Ag_{10}Pb}$		912,5	912,5	908,0	911,25	915,25
Ag, Pb		862,0	856,5	856,5	851,75	866,0
Ag.Pb		839,1	835,5	841,0	838,0	859,0
Ag,Pb		675,9	672,5	670,5	678,2	720,0
AgPb		510,5	512,5	513,5	515,25	577,5
AgPb,		342,8	340,5	340,0	347,9	349,0
AgPb,		258,0	255,5	268,0	257,5	267,0
AgPb.		206,8	202,0	201,5	203,4	207,0
AgPb <sub>1</sub> , **)		65,0	63,25	66,5	66,6	73,5
AgPb <sub>10</sub>		49,4	46,0	46,0	44,6	46,5
AgPbina		10.3	10.0	10.0	9,9	9.75

<sup>\*)</sup> Oben, unten, neben (für den letzteren Fall im Mittel aus mehreren Versuchen) nahe an der Oberfläche der Metallkugel. — \*\*) Nach ruhigem Abkühlen dieser Legirung in einer Uförmigen Glasröhre war sogar der Silbergehalt in der Biegung nur 26,5 Tausendtel, während er am Ende des einen Schenkels auf 101,5, am Ende des andern Schenkels auf 84,0 stieg.

(Die Citate folgen auf der nächsten Seite.)

.

Die Legirung Ag10Pb ist ziemlich weiss, im Bruche Gold- und Silbergrau, wenig hämmerbar. Die Legirung AgePb ist platin- legirungen. farben, im Bruch feinkörnig, und verändert sich an feuchter Luft rasch. Die Legirung AgsPb ist graulich-weis, im Bruche grau, zieht sich (wie auch die beiden vorhergehenden Legirungen) beim Erstarren stark zusammen, wird an der Luft erhitzt violettblau, und giebt nahe bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt eine blumenkohlartige Masse, in welcher 83,1 pC. Silber, 13,5 Bleioxyd, 2,3 Blei gefunden wurden. Die Legirung Ag2Pb ist ziemlich ductil, bläulichgrau, wird durch feuchte Luft und Schwefelwasserstoff rasch angegriffen, schmilzt nahe bei Kirschrothglühhitze.

Ueber die ungefähre Zusammensetzung einiger Münzen der Merovinger u. a. gold- oder silberhaltiger Alterthümer machte Girardin (4) Mittheilung.

Bolley (5) hat die bekannten technisch gebrauchten Versehledene Metalllegirungen nach Qualität und Quantität der Bestandtheile geordnet zusammengestellt; über die Zusammensetzung verschiedener Arten von weißem Zapfenlagermetall machte Karmarsch (6) Mittheilungen. Faifst (7) fand in Britanniametall (Blech) von Birmingham

	8n	Sb	Cu	Fe	Summe
a	90,62	7,81	1,46	Spur	99,89
Ь	91,58	6,98	1,42	Spur	99,83

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 163; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 449; Pharm. Centr. 1854, 150. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 767. -(3) Bei der Darstellung der Legirung Au, Ag fand Levol, dass nach dem Zusatz des Silbers zu dem geschmolzenen Gold, Erhitzen zum Schmelzen des Silbers und Umrühren plötzlich ein hestiges Aufschäumen eintrat, verursacht dadurch, dass das Silber zuerst oben ausschwamm und geschmolzen Sauerstoff absorbirte, der dann beim Umrühren durch das mit dem Silber sich verbindende Gold ausgetrieben wurde (vgl. Jahresber. f. 1852, 423). — (4) J. pharm. [3] XXIII, 324; J. pr. Chem. LX, 94. - (5) Dingl. pol. J. CXXIX, 438; Pharm. Centr. 1853, 786. - (6) Aus d. Mittheil. des Hannover'schen Gewerbever. 1853, Hft. 3 in Dingl. pol. J. CXXX, 39. — (7) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 571 in Pharm. Centr. 1853, 432.

Verschiedene Legirungen.

Girardin (1) machte Mittheilungen über Legirungen von Blei und Zinn, die sich in alten Gräbern fanden. – Ueber Legirungen des Kupfers mit Zinn und Zink vgl. S. 376 und 724 ff.

SEuren und Salse. SchwefelsEure.

Gautier (2) schlug vor, zur Fabrikation von Schwefelsäure in einem Gemenge von Luft und schwefligs. Gas den Volta'schen Lichtbogen zwischen Platinspitzen durch eine kräftige galvanische Batterie hervorzubringen.

Essigsaure aus Holaessig. Hinsichtlich seiner Vorschrift zur Darstellung reiner Essigsäure aus Holzessig (3) erläutert Völckel (4), daß der unreine essigs. Kalk nicht nur scharf auszutrocknen, sondern selbst schwach zu rösten sei, was, da der essigs. Kalk eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung verträgt, ohne Aengstlichkeit ausgeführt werden könne. Er beschreibt außerdem nochmals das Verfahren zur Darstellung reiner Essigsäure aus Holzessig ausführlich.

Darstellung salpeters. Salze.

Claussen (5) nahm ein Patent auf ein Nerfahren, Ammoniak in Salpetersäure umzuwandeln, nach welchem eine freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit durch einen Apparat gehen soll, welcher fein zertheiltes Platin, Kohle, Bimsstein oder andere poröse und den Sauerstoff an sich verdichtende Körper enthält, und die salpetersäurehaltig gewordene Flüssigkeit dann zur Bildung von salpeters. Salzen verwendet werden soll.

Soda.

Soda will Claussen (6) in der Art darstellen, dass schwefels. Natron durch die Einwirkung alkalischer Erden zersetzt und das frei gewordene Natron durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft in Soda verwandelt werden soll.

— W. E. Newton (7) nahm ein Patent darauf, Schwefelnatrium in wässeriger Lösung, die sich in nach Art der

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIII, 259; J. pr. Chem. LX, 93. — (2) Comptrend. XXXVII, 177. — (3) Jahresber. f. 1852, 807 f. — (4) In der S. 587 unter (6) angef. Abhandl. — (5) Chem. Gaz. 1853, 20; J. pr. Chem. LVIII, 247. — (6) Chem. Gaz. 1853, 20. — (7) Chem. Gaz. 1853, 259; Dingl. pol. J. CXXX, 210, aus London Journ. of Arts, Sept. 1853, 218.

Woulfe'schen Flaschen zusammengestellten Tonnen be- Boda. findet, durch Einleiten von Kohlensäure (der aus Feuerungen entweichenden kohlensäurehaltigen Luft, die durch Waschen mit Wasser, dem etwas Kalk zugesetzt, von schwefliger Säure gereinigt werden soll) in kohlens. Natron umzuwandeln; der ausgetriebene Schwefelwasserstoff soll zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden. T. Greenshields (1) liess sich ein Verfahren patentiren. Soda mit Anwendung von Gyps statt der Schwefelsäure zu 68 Pfund gebrannter und gepulverter Gyps sollen mit 8 Pfund feinem Kohlenpulver im Flammofen unter stetem Umrühren zu dunklem Rothglühen erhitzt werden; nach Zusatz von 60 Pfund feinkörnigem Kochsalz und gutem Mengen soll bis nahe zum Weissglühen erhitzt und nach dem Verflüssigen der Masse Coakspulver eingetragen werden, so dass die Masse den flüssigen Zustand verliert. Es soll erhitzt werden, bis alles Chlor ausgetrieben ist; die dann aus dem Ofen gezogene Masse soll nach dem Erkalten ausgelaugt und der Abdampfrückstand der Auslaugflüssigkeiten (Schwefelnatrium) mit feinem Kohlenpulver und kohlens. Kalk im Flammofen erhitzt werden. Aus dieser Masse soll dann die Soda mit Wasser ausgezogen und das Unlösliche wieder beim Zersetzen von Kochsalz benutzt werden.

H. Müller (2) hat in einer größeren Abhandlung Alaunfabriüber die Alaunerze der Tertiärformation namentlich die Zusammensetzung der s. g. Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld untersucht. Er gelangte zu dem Resultat, dass der Schwefel in der Alaunerde theils im freiem Zustand (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Schwefelkies (manchmal schon mit concentrirter Salz-

säure, stets mit Chlorwasserstoffgas Schwefelwasserstoff ent-

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 438; Dingl. pol. J. CXXX, 209, aus London Journ. of Arts, Sept. 1853, 191; J. pr. Chem. LXI, 123. - (2) J. pr. Chem. LIX, 257.

Alaunfabrikation wickelnd) enthalten ist. Das Eisen ist nach Müller theils als Schwefelkies, theils als humins. Eisenoxydul in der Alaunerde enthalten. Von den Bornstädter Erzen untersuchte er (nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure) A das eigentliche Alaunerz, B das s. g. Vitriol-Alaunerz, C das s. g. Vitriolerz.

	A	В	C
Organ. Substanz und Wasser	34,63 *)	45,64	46,93 †)
Kieselerde	. 83,34	14,02	11,51
Schwefelsäure	0,27	0.67	0,77
Schwefel	. 2,65	1,87	3,32
Zweifach-Schwefeleisen	2,75	19,27	20,38
Eisenoxydul	2,53	5,22	6,88
Thonerde	. 18,73	9,65	5,24
Kalk	1,16	0,74	1,75
Magnesia	. 1,08	1,02	0,92
Kali	. 1,78	. 1,14	1,00
Chlor	. Spur	0,10	0,15
Mangan	. Spur		Spur
Summe	. 99,11	99,34	98,85

<sup>\*)</sup> Bei 120° gingen 6,09 pC. Wasser weg. — †) Bei 120° gingen 13,20 pC. Wasser weg.

In der organischen Substanz des bei 120° getrockneten Alaunerzes fand Müller 65,92 pC. Kohlenstoff und 5,82 pC. Wasserstoff, in der des eben so getrockneten Vitriolerzes 65,44 pC. Kohlenstoff und 5,97 pC. Wasserstoff.

Verhütung von Kesselstein.

Die Beobachtung, dass ein mit dem an kohlens. Natron reichen Wasser der neuen Quelle zu Ems (1) gespeister Dampskessel nach längerer Zeit frei von allem Kesselstein blieb, veranlaste Fresenius (2) zu der Vermuthung, die Bildung von Kesselstein bei Verwendung gypshaltigen Wassers möge sich durch einen geeigneten Zusatz von Soda (oder Potasche) verhüten lassen, und weitere Erfahrungen bestätigten dies. Als einfache Probe, ob dem Wasser hinlänglich Soda zugesetzt, giebt Fresenius an, das eine, allenfalls filtrirte, Probe des dem Dampskessel entnommenen

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 652. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 65; Dingl. pol. J. CXXVII, 281; Pharm. Centr. 1853, 439; Chem. Gaz. 1853, 332.

Wassers mit Sodalösung klar bleiben, mit Kalkwasser mäßige verhätung von Kessel-Trübung hervorbringen muß. Der Gyps des Wassers, welcher der eigentliche Kesselsteinbilder ist, wird durch die Soda zerlegt; der entstehende kohlens. Kalk setzt sich als zarter Schlamm ab.

A. V. Newton (1) empfiehlt zur Verminderung des Kesselsteins und damit etwa gebildeter sich leicht ablösen lasse, das Innere der Kessel mit einer aus 1 Th. Talg. 1 Th. Graphit, 1/8 Th. Holzkohlenpulver durch Schmelzen des Fetts gemischten und mit Oel oder Gastheer verdünnten Masse heiß zu überziehen.

Jacquelain (2) liefs sich in Frankreich zur Darstellung des chroms. Kali's das Verfahren patentiren, den Chromeisenstein, durch Glühen und Ablöschen in Wasser zerkleinert und dann durch Pochen und Mahlen im befeuchteten Zustand gepulvert, mit 44 pC. kohlens. Kali und 90 pC. Kreide gemengt auf 500° zu erhitzen, die gefrittete Masse in retortenähnlichen Apparaten zu rösten, durch welche von unten erhitzte Luft strömt, nach beendetem Rösten die Masse zu mahlen und das gebildete chroms. Kali durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser auszuziehen, die concentrirte (von etwa vorhandenem chroms. Kalk durch Zusatz von kohlens. Kali befreite) Flüssigkeit zur Bildung von zweifach-chroms. Kali mit Schwefelsäure zu versetzen, von dem ausgeschiedenen schwefels. Kali zu decantiren und krystallisiren zu lassen. - J. Booth (3) nahm für England ein Patent auf das Verfahren, zuerst das im Chromerz enthaltene oxydirte Eisen (durch Glühen des gepulverten Erzes mit 1/8 Holzkohlenpulver) zu reduciren und mittelst verdünnter Schwefelsäure zur Darstellung von Eisenvitriol auszuziehen, und dann den in der

<sup>(1)</sup> Aus Newton's Repert. of new Patent-Invent. XLII, 112 in Pharm. Centr. 1853, 351. — (2) Aus Moigno's Cosmos, Décembre 1853, 716 in Dingl. pol. J. CXXXI, 136. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. 1055 f. - (3) Aus London Journ. of Arts, Dec. 1853, 432 in Dingl. pol. J. CXXXI, 187.

Schwefelsäure unlöslichen Rückstand, nach Auswaschen mit Wasser, durch Glühen mit kohlens. Kali (mit oder ohne Zusatz von Salpeter) auf chroms. Kali zu verarbeiten.

Chroms. Bleioxyd. Riot und Dellisse (1) empfehlen zur Darstellung des Chromgelbs, das aus essigs. Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällte und ausgewaschene schwefels. Bleioxyd mit einer warmen Auflösung von einfach-chroms. Kali (auf 75 Th. schwefels. Bleioxyd 25 Th. einfach-chroms. Kali) zu behandeln.

Schwefels. Bleioxyd. Rolle (2) empfahl, das bei der Darstellung der essigs. Thonerde als Nebenproduct abfallende schwefels. Bleioxyd in der Art zu Gute zu machen, dass man auf das breiartige schwefels. Bleioxyd ein Stück gebrannten Kalk werse und nun diesen mittelst heisen Wassers lösche; nur im Augenblick, wo der Kalk zu Hydrat werde, zersetze er das schwefels. Bleioxyd; das abgeschiedene Bleioxyd soll dann durch Schlämmen vom Kalk und Gyps getrennt werden. Nach Tipp (3) tritt eine Zersetzung des schwefels. Bleioxyds durch Kalk erst nach dem Löschen des letzteren bei Erhitzen ein; und zwar könne durch Erhitzen mit schon gebildetem Kalkhydrat das meiste, wenn auch nie alles Bleioxyd aus dem schwefels. Salz abgeschieden werden.

Bleiweifs.

Nach Chenot (4) läst sich Bleiweis gefahrlos in der Art fabriciren, dass man schwefels. Bleioxyd (wenn dieses durch Rösten von Bleiglanz bereitet wird, ist jede Verglasung sorgfältig zu vermeiden) mit sein zertheiltem (wie Chenot vorschreibt, schwammförmigem) Eisen oder Zink mengt, das Gemenge in schwach angesäuertes Wasser

<sup>(1)</sup> Aus Armengaud's Génie industriel, Avril 1853, 196 in Dinglpol. J. CXXVIII, 195; am letzteren Orte wird erinnert, das Liebig schon früher (Magazin d. Pharm. XXXV, 258) dieses Versahren empfohles hatte. — (2) Aus d. Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbs. in Preußen, 1852, 6. Lief. in Dingl. pol. J. CXXVII, 446. Vgl. Jahresber. f. 1850, 635; f. 1852, 777. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 26. — (4) Compt. rend. XXXVI, 550; J. pr. Chem. LIX, 252; Dingl. pol. J. CXXVIII, 56.

bringt (am besten an einem warmen Ort, wo die Reduction Bleiweißendes Blei's rascher, längstens innerhalb 2 Wochen, vor sich geht), das reducirte schwammförmige Blei mittelst mit Schwefelsäure angesäuerten und dann mittelst reinen Wassers auswascht, und es dann locker in 1 bis 2 Centimeter dicken Schichten auf Hürden der feuchten Luft aussetzt, wo es in 2 bis 4 Wochen zu gutem Bleiweiß werde.

Eine Untersuchung verschiedener käuflicher Bleiweißssorten theilte F. Hoffmann (1) mit.

Hinsichtlich der Fabrikation von holzessigs. Bleioxyd Bleiaucker. (braunem Bleizucker) giebt Völckel (2) Folgendes an. Wird Bleioxyd in destillirtem Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so erhält man eine gelbliche, bei dem Erwärmen sich trübende und eine kleine Menge eines schmutzig-braunen Körpers abscheidende, schwach basische Flüssigkeit. Wird dieselbe mittelst etwas Essigsäure schwach angesäuert abgedampft, so krystallisirt nach hinlänglicher Concentration bei dem Erkalten essigs. Bleioxyd in gefärbten kleinen warzenförmigen Krystallen, und die Mutterlauge giebt nach weiterem Verdampfen bei dem Erkalten eine weiche braune Masse als Rückstand; dampft man die saure Bleilösung sogleich bis zum gehörigen Grade der Concentration ab, so erhält man bei dem Erkalten eine gefärbte strahligkrystallinische Masse, die aber stets weich und schmierig und nicht wohl verkäuflich ist. Wird dagegen die schwach basische Bleilösung stark abgedampft, so erstarrt dieselbe bei dem Erkalten zu einer gelben oder gelbbraunen amorphen Masse, die sich fest und trocken anfühlt, in Wasser bis auf einen sehr geringen Rückstand mit gelblicher Farbe löst, und in sehr vielen Fällen den reinen Bleizucker ersetzen kann; der schwache Ueberschuss an Bleioxyd sei zum Färben und Kattundrucken selbst vortheilhaft.

47

<sup>(1)</sup> Zeitschr. Pharm. 1853, 187. — (2) In der S. 537 unter (6) angef. Abhandl.

Bleizucker.

Nicht destillirter, wenn auch farbloser Essig giebt bei der Bleizuckerfabrikation zwar eine erste Krystallisation von farblosem Salz, aber die zweite Krystallisation fällt weniger schön aus, weil die Flüssigkeit bei dem weiteren Abdampfen braune Färbung annimmt. Th. Wichmann (1) empfiehlt, eine solche braune Flüssigkeit mittelst Schwefelblei zu entfärben, nämlich der bis nahe zum Krystallisationspunkt eingedampften und dann etwas abgekühlten Flüssigkeit für je 10 Pfund des darin noch enthaltenen Bleioxyds 1 Pfund mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes Wasser unter Umrühren rasch zuzusetzen, und nach dem Absetzen des Schwefelbleis die nun wasserhelle, etwas freie Essigsäure haltende Flüssigkeit abzugießen.

Cyankalium. Blutlaugen-

Das Verfahren ist beschrieben worden (2), das sich Armengaud 1846 in Frankreich patentiren liefs, mittelst des Stickstoffs der atmosphärischen Luft Cyankalium zu fabriciren, und welches sich von dem bisherigen (3) dadurch unterscheidet, dass die atmosphärische Luft mit Wasserdampf gemengt angewendet wird, dessen Wasserstoffgehalt die Cyanbildung befördern soll. - Vorschläge zu Verbesserungen in der Fabrikation des Blutlaugensalzes machte W. Watson (4). - A. Reimann (5) fand bei Versuchen, die er unter Fresenius' Leitung anstellte, Liebig's Ansicht bestätigt, dass in der bei der Blutlaugensalzsabrikation erhaltenen Schmelze noch kein Ferrocyankalium präexistirt, sondern nur Cyankalium, und dass das Ferrocyankalium sich erst durch Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft auf die Schmelze bildet. Es scheint ihm ferner aus seinen Versuchen hervorzugehen, dass es hauptsächlich das fein zertheilte amorphe Schwefeleisen ist, wel-

<sup>(1)</sup> Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 6. Lief, in Dingl. pol. J. CXXVIII, 57. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Juin 1853, 315 in Dingl. pol. J. CXXIX, 111; Pharm. J. Trans. XIII, 291. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1056. — (4) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Nov. 1853, 313 in Dingl. pol. J. CXXXI, 44. — (5) J. pr. Chem. LX, 262; Dingl. pol. J. CXXXI, 39

ches die rasche Umwandlung des Cyankaliums in Ferro- Cyankalium. cyankalium bewirkt, während das krystallisirte Schwefeleisen (wie es in manchen bei sehr hoher Temperatur erzeugten Schmelzen vorkommt) bedeutend langsamer wirkt. Er hält daher einen Gehalt der Schmelze an Schwefelkalium für günstig zum Zweck der Blutlaugensalzfabrikation, indem dadurch bei Zusatz von Eisenvitriol während des Auslaugens frisch gefälltes Schwefeleisen gebildet wird, welches das Cyankalium der Schmelze vorzugsweise rasch in Ferrocyankalium überführt. Außerdem betrachtet er eine Temperatur von 70 bis 80° als die günstigste für das Auslaugen der Schmelze, indem dabei die Ammoniakbildung noch sehr gering und die Löslichkeit der Salze doch schon hinlänglich groß ist. Dass die Anwesenheit von Aetzkali die Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz begünstigt, scheint ihm unzweifelhaft zu sein.

J. C. Zimmermann (1) beschrieb, in welcher Weise er aus gelbem Blutlaugensalz rothes (Ferridcyankalium) fabricirt; sein Verfahren enthält Nichts im Princip Neues.

Calvert (2) machte Mittheilungen über die Seifen und ihre Anwendungen in den Fabriken. Er bespricht, wie sich Seifen von verschiedener Zusammensetzung für verschiedene technische Zwecke am besten eignen, und giebt als Mittelresultat zahlreicher Analysen an, gefunden zu haben (unter Voraussetzung von 30 pC. Wasser in der Seife):

in d. Seife d. Kattundrucker Seidenfärber Wollenmanufacturen Fette Stoffe 61,9 61,4 Natron 6,0 8,1 8,6 Wasser 30,0 30.0 30,0

Er bespricht weiter, wie Seifen von verschiedenem Alkaligehalt bei einzelnen Färbeprocessen verschiedene Wirkung hervorbringen müssen, und dass die bei technischen Operationen angewendeten constanten Mengen Seife

Saife

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXVII, 211. - (2) Aus d. Manchester Guardian, Febr. 12, 1853 in Chem. Gaz. 1853, 115; Dingl. pol. J. CXXVIII, 213.

oft sehr verschiedene Mengen wirksamer Bestandtheile enthalten.

Glasbereitung; Töpferei. Untersuchungen über antike Gläser, alte Thonwaren, gefärbte Mörtel und Mauerfarben, und ein altes zu Rouen aufgefundenes Wandgemälde theilte Girardin (1) mit.

Urangelb.

Patera (2) hat die fabrikmäßige Darstellung von Urangelb in folgender Weise zu Joachimsthal eingeführt. Die feingepulverten, Uranpecherz enthaltenden Erze werden mit feingepulvertem Kalkstein in Flammöfen geröstet, bis das Uranoxydoxydul vollkommen in Uranoxydkalk verwandelt ist, die Masse dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wo sich das Uranoxyd fast vollständig löst, die grüne Lösung mit wässeriger Soda versetzt, wo zuerst das Uran mit andern Metallen und Erden gefällt wird, sich aber dann in überschüssiger Soda ziemlich frei von Verunreinigungen wieder löst; aus der Lösung des Uranoxyds in Soda wird durch Zusatz von Schwefelsäure, so lange Aufbrausen erfolgt, die Verbindung NaO, 2 U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 HO gefällt, welche sich zur Fabrikation gelber Gläser als vorzüglich geeignet erwies.

Emailfarben und Glasuren.

Gentele (3) stellte Untersuchungen an über das Verhalten des Chromoxyds zu mehreren anderen Metalloxyden

(1) J. pharm. [3] XXIII, 165; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 89. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 842; J. pr. Chem. LXI, 397; Pharm. Centr. 1854, 236; Dingl. pol. J. CXXXII, 36; Chem. Gaz. 1854, 178; vgl. Jahresber. f. 1849, 274; f. 1852, 779. Zur Darstellung des Uranoxydoxyduls aus dem Uranpecherz empfiehlt C. v. Hauer (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 3, 557) folgendes Verfahren. Das von der begleitenden Gebirgsart mechanisch möglichst befreite Erz wird fein gepulvert, mit allmälig zugesetzter Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, die Masse mit heißem Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Das auskrystallisirende salpeters. Uranoxydwird durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Glühen in Uranoxydoxydul umgewandelt. — (3) Dingl. pol. J. CXXVII, 442.

bei hoher Temperatur, und über Darstellung schwarzer Emailfarben Farben auf Steingut und Porcellan. Als schönste und wohlfeilste schwarze Farbe auf Porcellan empfiehlt er die aus Eisenoxyd (Englisch Roth) und 1/4 Chromoxyd (oder 1/4 zweifach-chroms. Kali) durch heftiges Weißsglühen im Windofen dargestellte, oder das im Porcellanofen einem Brande ausgesetzt gewesene Gemenge von 4 Th. Eisenoxyd. 11/2 Th. zweifach-chroms. Kali und 2 Th. Kochsalz, wo nach dem Mahlen das Lösliche mit Wasser ausgezogen werden muss.

Faisst (1) untersuchte mehrere Emailfarben und Glasuren (a bis d der folgenden Tabelle).

Nach Wackenroder (2) ergab sich die Zusammen- Chamottesetzung der in der Nähe von Halle aus dem dortigen Kaolin angefertigten sehr feuerbeständigen Chamottesteine, wie unter e angegeben.

	SiO,	PbO	Fe,O,	Al,O,	CaO	MgO	NaO	CoO	SnO,	AsO,	Glüh- verlust	Summe
a	18,56	37,61	6,67	<b> </b>	_	_	_	37,12	l —		_	99,96
<b>b</b>	20,31	51,09	Spur	26,52	_	<b> </b> —	_	—	_	_	<b>-</b>	97,92
c	43,12	17,21	2,94	Spur	1,48	_	10,43	-	22,11	8,05	<b> </b>	100,29
d	36,06	43,82	2,67	l <del>-</del>	1,87	<b> </b> —	5,24	_ '	7,64	1,24	_	98,54
e	85,00	<u> </u>	2,23	11,33	<u> </u>	Spur		—	_		1,00	99,56

a schwarzes Pulver zu Ziffern auf Uhrenblättern. — b weißes Pulver, in verdünnter Salzsäure unter schwachem Brausen löslich. — c Analyse des Grunds und der Glasur zu einem Email auf Uhrentafein.

Krocker (3) untersuchte aus der Umgegend von Agricul-Proskau A den Untergrund eines Feldes, welcher aus einem an kohlens. Kalk reichen Letten bestand, während die Ackerkrume rein thonig und je nach der Nähe des Unterbodens mehr oder weniger kalkhaltig war; B den Boden eines durch Drainröhren trocken gelegten Feldes, unter welchem eine kalkhaltige Lettenschichte lag. Es ergab die Analyse:

<sup>(1)</sup> Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1858, Nr. 10 in Dingl. pol. J. CXXVII, 465; Pharm. Centr. 1853, 569. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 27; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 624. — (8) J. pr. Chem. LX, 456; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 355. Bodenanalysen vgl. auch S. 585.

			A	(luftt	rocken	)		1	1	B (bei 100°	getrock.)
١.		Wasserver	rlust b	ei 1(	)0°			5,11	l	Glühverlust	. 2,86
		Glühverlu	st d. b	ei 10	0° getr	. Sul	st.	1,54	}	Chlor	. Bpur
		Kohlens.						34,05	l	Schwefelesu	re 0,04
		,	Magne	sia				1,84	l	Phosphofia	are Spar
		Schwefels	. Kalk					0,07	ہ ا	Kieselerde	. 0,01
	용	Eisenoxy	d und	Tho	nerd <b>e</b>			1,81	Kure Iöslich	Eisenoxyd	. 0,70
	Salzsäure löslich	Kieselerde	в.					0,88	9.2	Thonerde	. 0,46
		Kali .						0,18	1	Kalk	. 0,18
	Ize	Natron						0,48	Salzei	Magnesia	. 0,05
	æ '	Chlornatr	ium					0,01	3	Kali .	. 0,01
	e P	Thon						46,28	<b>a</b>	Natron .	. 0,01
	₹ 4	Streusand						6,72		(Thon)	•
	In unlöslich	Staubsand	i .					1,55	👼	Sand .	. 96,78
	=							99,97	Inlöslich	Kies	•
								00,51	"		100.00

Wasser vom Trockenlegen der Felder.

Bodenanalysen.

Krocker untersuchte ferner die Drainwasser, die von diesen und andern Feldern abgeflossen waren (1). Er fand in 10000 Theilen Wasser:

	a	Ь	c	d	•	1
Organische Substanz	0,25	0,24	0,16	0.06	0,63	0,56
Kohlens. Kalk	0,84	0,84	1,27	0,79	0,71	0,84
Schwefels. Kalk	2,08	2,10	1,14	0,17	0,77	0,73
Salpeters. Kalk	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Kohlens. Magnesia	0,70	0,69	0,47	0,27	0,27	0,16
Kohlens. Eisenoxydul'	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01
Kali	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06
Natron	0,11	0,15	0,18	0,10	0,05	0,04
Chlornatrium	0,08	0,08	0,07	0,08	0,01	0,01
Kieselerde	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05
Summe der festen Bestandth.	4,21	4,25	8,37	1,58	2.58	2,47

a Drainwasser von dem Boden mit dem Untergrund A, gesammelt 1. Agril 1853. — b desgleichen, gesammelt 1. Mai 1853, nach einem Regen von 218 Cublizell auf den Quadratfufs. — c Drainwasser des vorhergehenden Bodens, gemisch mit dem von einem humosen Thonboden, mit kalkreichem Letten als Untergrund; im October 1853 untersucht. — d Drainwasser von dem Boden B, im October 1856 gesammelt. — Durch die Wasserfurchen von einem schweren Thonboden e Anfang Juni, f Mitte August nach starken Regengüssen abgelaufenes Wasser.

Bei Untersuchung größerer Mengen des Wassers ließ sich stets auch Phosphorsäure darin nachweisen. — Unter den Mineralsubstanzen des Bodens werden hiernach von den Drainwassern hauptsächlich kohlens. Kalk, schwefels Kalk, kohlens. Magnesia und Natronsalze, letztere namentlich aus den tieferen Schichten des Bodens, weggeführt, während die Kalisalze in dem Boden mehr zurückgehalten werden.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 786 f.

J. Th. Way (1) theilte die Resultate seiner Unter-Absorptionssuchungen über die Absorption der wirksamen Bestandtheile Bodens für des Düngers durch den Ackerboden mit. Er betrachtet diese Wirksamkeit als hauptsächlich beruhend auf dem Entziehen des Ammoniaks, des Kali's und anderer alkalischer Bestandtheile des Düngers aus ihrer Lösung, und der Bildung von Doppelsalzen aus kiesels. Thonerde mit kiesels. Ammoniak, kiesels. Kali, kiesels. Natron oder kiesels. Kalk. Wasser löse diese Doppelsalze nur sehr wenig, wirke aber doch etwas auf dieselben ein; dem kiesels. Thonerde-Ammoniak entziehe schon reines Wasser, mehr noch kohlensäurehaltiges und kochsalzhaltiges, etwas Ammoniak, und zwar in hinreichender Menge, dass dieses zur allmäligen Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen dienen könne. Das Wasser, welches auf kiesels. Thonerde-Ammoniak einwirkte, enthalte kiesels. Ammoniak gelöst und bei dem Verdunsten hinterlasse es einen Rückstand von Kieselerde; Way vermuthet, dass in dieser Weise die Abscheidung von Kieselerde in den Halmen des Getreides vor sich gehen möge. Way hebt weiter das Vermögen des Ackerbodens, namentlich des Thons und hauptsächlich des kiesels. Thonerde-Kalks hervor, Ammoniak zu absorbiren (vgl. S. 705).

Payen hat, unterstützt von Poinsot und Wood, conserviren ausgedehnte Untersuchungen über die Wirkungen der erdigen Streu angestellt, inwiefern nämlich erdige Substanzen die Fähigkeit haben, den Stickstoffgehalt des aufsogenen Harns zu fixiren und vor Verminderung bewahren können. Ohne auf die Einzelnheiten dieser Versuchsreihen eingehen zu dürfen, heben wir die allgemeineren Resultate hervor.

In einer ersten Versuchsreihe (2) kam Payen zu

<sup>(1)</sup> Aus Journal of the R. Agricult. Soc. of England in Pharm. J. Trans. XII, 542; XIII, 82. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1017; Dingl. pol. J. CXXX, 148; Pharm. Centr. 1858, 848.

Conserviren folgenden Schlussfolgerungen. Gelöschter Kalk, dem Ham in solcher Menge zugemischt dass eine taigartige Masse entsteht, kann an der Luft während 6 Tagen die größte Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns bewahren, und fast die ganze Menge (selbst mehr, als der Thon zu bewahren im Stande ist), wenn die Mischung eine dicke Schichte bildet. Kreide — feucht und in solcher Menge angewendet, dass eine wenig consistente Mischung entsteht, die der Luft in dünner Schichte dargeboten wird beschleunigt die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile und den Verlust an denselben um vieles, im Vergleich zu den Wirkungen des Kalks und des Thones; in diesem Zustand, wo sie im Stalle offenbar nachtheilig wirkt, könnte sie auf dem Felde selbst die Fortschritte der Vegetation beschleunigen. Trockene Kreide - wenn in solcher Menge angewendet, dass eine feste Mischung entsteht, welche eine gewisse Dicke hat - kann die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns bewahren, doch weniger kräftig als der Aetzkalk. Von den drei erdigen Substanzen: Kalk, Kreide, Thon, hat nur der letzte das Vermögen, den größten Theil der in der Harn enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile zu Thren, wenn die Mischung in dünner Schichte der Luft ausgesetzt wird.

> Als Resultate einer zweiten Versuchsreihe (1) hebt Payen Folgendes hervor. Bei höherer Temperatur, so wie bei längerer Dauer der von selbst eintretenden chemischen Vorgänge zeigte sich die Wirkung der verschiedenen erdigen Substanzen, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns zu bewahren, in derselben Reihe wie bei den ersten Versuchen; nämlich der Aetzkalk nahm in dieser Beziehung den ersten Rang ein, der Thon den zweiten, und bei Anwendung der Kreide ergab sich der größte Verlust. Ein Gemenge von 0,9 Thon und 0,1 Kreide erwies sich eben so

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1107; Dingl. pol. J. CXXX, 224; Pherm. Centr. 1854, 118.

wirksam, als reiner Thon; die Wirksamkeit eines Gemenges Conserviren von gleichen Theilen Thon und Kreide lag zwischen denen der Bestandtheile. Bei Anwendung geglühten Thons, welcher mit Harn gemengt sehr feucht gehalten wurde, ging in 6 Tagen fast die Hälfte des Stickstoffgehalts verloren; während in einem ähnlichen Gemenge, das in dünner Schichte an der Luft von selbst eintrocknete, sich der Stickstoffgehalt in derselben Zeit fast ganz (bis auf weniger als 1 pC.) unvermindert erhielt. Bei vergleichenden Versuchen mit Stroh zeigte sich stets, dass bei Anwendung desselben stärkerer Verlust an stickstoffhaltigen Bestandtheilen eintrat, als bei der von Kalk oder Thon unter günstigen Umständen. Payen hält es für wahrscheinlich, dass in der Landwirthschaft der Verlust an Stickstoff aus dem Harn bei Anwendung von Streustroh im Stall und namentlich in lockeren Haufen an der Luft im Allgemeinen noch weit beträchtlicher sei; er betrachtet es als vortheilhaft, die gewöhnlichen Düngerhaufen fest zu stampfen und die Luft davon möglichst abzuschließen. Der Zusatz von 1 Zehntheil gelöschtem Kalk zu dem frischen Harn scheint ihm ein Mittel zu sein, dass der Harn ohne Verlust an stickstoffhaltiger Substanz eintrocauen könne.

In einer dritten Versuchsreihe (1) untersuchte Payen zunächst den Einfluss der freiwilligen Zersetzung des Harns vor der Anwendung des gelöschten Kalks. Er fand, dass diese Zersetzung während 34 Tagen, bei einer mittleren Temperatur von 19°, von dem Stickstoffgehalt 70 pC. kann verlieren lassen; Zusatz des eigenthümlichen Harnferments (des weißen Bodensatzes, der sich aus faulendem Harn ausscheidet) kann diesen Verlust innerhalb 13 Tagen auf 85 pC. steigern. Es ist somit sehr wichtig, dem Harn, welchen man vor dieser Zersetzung bewahren will, den Kalk möglichst bald zuzusetzen, und die Einleitung der

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 93; Dingl. pol. J. CXXX, 297; Pharm. Centr. 1854, 116.

Conserviren Harngährung durch das eigenthümliche Ferment ließe sich wohl durch Bestreichen der Wandungen der zur Aufnahme des Harns bestimmten Gefässe mit Aetzkalk verhüten. Zusatz von geringen Mengen (2 pC.) gelöschten Kalks kann zur Erhaltung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Düngers dienen; unter den Umständen, wo dieser Zusatz nach einem Aufschub von 24 Stunden gemacht wurde, ergab sich in Zeit von 8 Tagen ein 4 mal kleinerer Verlust, als bei dem Verfahren des Begießens. - Reiner Sand scheint eine ziemlich gute Substanz zur Aufnahme des Harns zu sein; ist der Sand mit einigen Procenten Kreide gemengt, so befördert er im Gegentheil den Verlust an stickstoffhaltiger Substanz, so dass 90 pC. des Stickstoffs verloren gehen können, während der Zusatz von 5 pC. Kalk, selbst bei Anwesenheit von Kreide, den Verlust unter denselben Umständen auf weniger als 5 pC. verringert. Wird der Harn oder frischer Dünger mit kleinen Mengen gelöschten Kalks versetzt, so behalten diese Gemenge die Fähigkeit, die den Pflanzen nützlichen ammoniakalischen Producte zu entwickeln; diese Entwickelung wird allmälig stattfinden, in dem Masse, als die Feuchtigkeit des Erdreichs und die umgebende Kohlensäure den mit organischen Substanzen verbundenen Kalk in kohlens. Kalk umwandeln, welcher letztere die Zersetzung der organischen Substanzen in hohem Grade begünstigt.

> In einer vierten Abhandlung (1) gelangt Payen zu folgenden Resultaten. Die aus Knochen, Torf und Holz bereiteten Kohlenpulver haben die Wirkung, einen Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns zu bewahren, aber eine erhebliche Menge derselben lassen sie in Form ammoniakalischer Ausdünstungen entweichen. Eisenoxydul und schwefels. Kalk haben in dieser Beziehung eine viel größere, indes immer noch unvollständige Wirk-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 473; Dingl. pol. J. CXXX, 381; Pharm. Centr. 1854, 120.

samkeit. Ein Gemenge von Kohlenpulver mit 5 pC. Eisen-Conservirea vitriol vereinigt die günstigsten Bedingungen, als Aufnahmemittel für den Harn ammoniakalische Ausdünstungen zu verhüten und doch das Wasser verdunsten zu lassen. — Auch mit Blut stellte Payen Versuche an. Während das für sich faulende fibrinfreie Blut viel Stickstoff verlor, beugte ein Zusatz von Kalk diesem Verlust vor, und zwar um so besser, je mehr man das Verhältnifs von 2 Grm. Kalk auf je 100 Cubikcentimeter Blut überschritt; Schwefelsäure wirkte in ähnlicher Weise, und der Verlust an Stickstoff wurde dadurch bis auf 1 Tausendtheil vermieden. Aehnlich verhielt es sich bei dem Fibrin.

Wir fügen hier noch die Resultate der letzten (1854 veröffentlichten) Untersuchungen Payen's (1) hinzu, welche er, unter Beihülfe von Moussette, über die Wirkung der Schwefelsäure, Oxalsäure, des Russes von Holz und Steinkohlen, des Kalihydrats und verschiedener Salze auf den Harn und den Dünger überhaupt, was die Verhütung einer Verminderung des Stickstoffgehalts betrifft, ausführte. Die Schwefelsäure schützte (zu 2 Grm. auf 100 Cubikcentimeter Kuhharn angewendet) während langer Zeit (36 Tage bei 18 bis 24°) vollkommen vor Verlust an stickstoffhaltiger Substanz; auch Oxalsäure wirkte sehr kräftig. Kalihydrat verhütete, zu 2 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet, nahezu allen Verlust; bei Anwendung von nur halb so viel Kalihydrat aber entwich die Hälfte des Stickstoffgehalts. Holzrufs, Kohlenrufs, kohlens. Kali schützten nur wenig, Seesalz nur in größerer Menge (5 Grm. auf je 100 CC. Harn angewendet) in erheblichem Grade. Alaun (schon zu 1 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet) wirkte sehr kräftig. Doch zeigte sich auch bei diesen neueren Versuchen der Aetzkalk (schon zu 1 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet) nahezu eben so wirksam, wie die Schwefelsäure.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVIII, 21; Pharm. Centr. 1854, 124.

Conserviren des Düngers.

Ueber das Entweichen von Ammoniak aus dem Dünger, namentlich wenn Mergel zur Aufnahme des Harns und der Excremente angewendet wird, hat auch Brame (1) Mittheilungen gemacht.

Guano.

Girardin (2) untersuchte 13 Arten Guano, die zu Havre auf verschiedenen Schiffen importirt worden waren, und fand die Zusammensetzung derselben so verschieden, wie es die Zahlen der Columnen 1 bis 13 ausweisen (der Ursprung der verschiedenen Guanoarten ist im Allgemeinen nicht genügend festgestellt).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wasser	9,0	20,1	17,2		11,1	17,5	18,8	12,7	15,0	19,7	21,5	15,8	18,
Sand und Kieselsteine Phosphors, Kalk	1,2	1,2	1,0 24,5	1,2 28,0	10,4 25,5	15,4 37,0	40.0	3,7	31,8	34,8	17,7	20,0	16,
Andere unlösl. Salze	2,6	3,0	0,5	2,7	20,7	11,2	40,0	38,2		23,2	35,6	11,5	33,8
Kali	1,0		2,9	1,1	2,2	2,2	2,0			1,8	2,5	0,7	
Andere lösl. Salze .	5,0	3,0	4,3	0,2	0,9	1,4	11,0	14,3	13,6	8,6		2,9	8,
Organ. Substanzen u.	57.0	10.1	40.0	40.5	29,2	15,3	18,1	12.3	11.5	9,6	01 0		***
Ammoniaksalze	57,2	46,4	49,6		2.50	1000				-		31,3	10,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Stickstoff in 100 Th	11,3	12,2	13,5	14,6	11,3	2,7	4,5	1,8	1,8	1,1	4,8	4,1	1.3
Ammoniak	4,9					2,3	1,4		0,2		0,8		

In Guano aus dem südlichen Australien fand Jones (3) 3,5 pC. kohlens. Ammoniak, 11,5 kohlens. Kalk, 20,0 organische Materie, 10,0 Kieselsand, 2,5 schwefels. Natron, 10,0 Chlornatrium, 30,0 phosphors. Kalk, 12,5 Wasser.

Zur Darstellung von "künstlichem Guano" liess sich Pettitt (4) das Versahren für England patentiren, 100 Pfund Fische (Breitlinge oder Häringe) in bleiernen Kusen mit 5 Pfund concentrirter Schwefelsäure zu mengen bis taigige Consistenz eingetreten ist (5), und diese Masse durch künstliche Erwärmung auszutrocknen. Später (6) sind Analysen

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 17. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 118; Dingl. pol. J. CXXX, 59. — (3) Aus Farmer's Magazine, Febr. 1853, III, 165 in Pharm. Centr. 1853, 351. — (4) Aus London Journ. of Arts, May 1853, 352 in Dingl. pol. J. CXXIX, 159. — (5) Aus der von der thierischen Substanz abgeprefsten sauren Flüssigkeit lasse sich nach dem Abdampfen schwefels. Ammoniak krystallisirt erhalten. — (6) Aus Practical Mechanic's Journ., Nov. 1853, 195 in Dingl. pol. J. CXXXI, 144; Pharm. Centr. 1854, 168.

von 3 Sorten des Pettitt'schen Guano's, durch die unten angegebenen Chemiker ausgeführt, bekannt geworden, nach welchen derselbe enthält:

	Wasser	Org. Subst.	Sand u. a.	Phosphors. Erden	Alkalisalze	Summe	A
Nr. 1 (Way)	4,9	88,4	1,3	4,1	1,3	100,0	, 10
Nr. 2 (Thompso	n) 2,1	72,5		23,2	2,2	100,0	1
Nr. 3 (Thompso	n) —	95,0	-	3,5	1,5	100,0	11

6,8 pC. 2,9 8.6

Violette (1) machte Mittheilungen über die Eigenschaft der Holzkohle, das Keimen von Pflanzen zu begünstigen. Kartoffelkeime, mit Holzkohlenpulver innig gemengt in einem verschlossenen Glase an einem dunkelen warmen Orte den Winter hindurch aufbewahrt, hatten sich alle erhalten und waren beträchtlich gewachsen, während unter denselben Umständen in Torfasche, Holzasche, Gypspulver, gelöschtem Kalk oder getrocknetem Sand aufbewahrte verfault waren.

Salm-Horstmar (2) stellte Versuche an über die Brokhrung zur Ernährung der Pflanze des Sommerraps (Brassica praecox?) nothwendigen unorganischen Stoffe, zur Vergleichung mit seiner Untersuchung über die Ernährung der Haferpflanze (3) und zur Erforschung, ob Pflanzen aus so verschiedenen Familien, wie der gemeine Hafer und diese Brassica, gleiche oder verschiedenartige unorganische Nahrung bedürfen. Die Resultate dieser Versuche, wie sie Salm-Horstmar selbst zusammenstellt, sind in dem Folgenden enthalten. Die Pflanze des Sommerraps wurde in geglühtem Sand, ohne unorganische und gewisse stickstoffhaltige Zusätze, nur anderthalb Zoll lang und trug eine Blüthe ohne Frucht. Ohne unorganische Zusätze, aber mit einer passenden Stickstoffverbindung in Quarz gezogen, erschien sie als kümmerliches Pflänzchen, das im dritten Blatt abstarb. Ohne Stickstoffverbindung mit folgenden unorganischen Zusätzen: kiesels. Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, basisch-phosphors. Eisenoxyd — trieb die Pflanze in ge-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 905; Instit. 1853, 431; Pharm. Centr. 1854, 33. - (2) J. pr. Chem. LVIII, 289; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 421. - (3) Jahresber. f. 1849, 661; f. 1851, 705.

Ernabrang glühtem Sande zwei verkrüppelte Blätter und eine mangelhafte Blüthe ohne Frucht. Bei Zusatz folgender unorganischen Substanzen und einer passenden Stickstoffverbindung: Kieselsäure, salpeters. Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, phosphors. Kalk, schwefels. Kalk, Eisenoxyd, Spuren von Natron und Chlor, salpeters. Ammoniak - in geglühtem Sande gezogen, wuchs die Pflanze kräftig, blühte reichlich, trug aber nur eine einzige, ziemlich vollständige Frucht. Als kein Kali, wohl aber die übrigen Bestandtheile der eben angegebenen Mischung zugesetzt wurden, entstand eine 6 Zoll lange schmächtig niederliegende Pflanze mit 2 Blüthen und 2 abnormen Schoten ohne Frucht. Bei Zusatz von Natron an der Stelle des Kali's entstand ein schmächtiges Pflänzchen, welches im zweiten Blatte schon abstarb, so dass das Natron das Kali hier nicht ersetzen zu können scheint. War kein Kalk zugesetzt, so starb die Pflanze ab. nachdem sich die Cotyledonen gebildet hatten, ohne das erste Blatt zu entwickeln. War die Magnesia weggelassen, so entwickelten sich 5 Blätter und mehrere Blütlienknospen, aber keine Blüthe entfaltete sich. Fehlte der Zusatz von Eisen, so starb die kleine, sehr bleiche Pflanze ab im 4ten Blatt; auch wenn die Phosphorsäure fehlte, starb die sehr schmächtige Pflanze im 4ten Blatte ab. Als die Schwefelsäure fehlte, starb die Pflanze ab, als sie 1 Zoll lang war. Salm-Horstmar betrachtet es hiernach als wahrscheinlich, dass diese Pflanze Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure, Schwefelsäure zu ihrem gehörigen Gedeihen nöthig habe, dass sie aber ferner, außer einer passenden Stickstoffverbindung, auch noch anderer unorganischen Stoffe bedürfe, wenn sie Frucht bringen solle. Einzelne Versuche scheinen ihm darzuthun, dass die Brassicapslanze andere oder wenigstens einen anderen unorganischen Stoff zur Fruchtbildung gebraucht, als die Haferpflanze; dass das Chlorkalium nachtheilig auf diese Brassica wirke; dass Chlornatrium und salpeters. Natron, in sehr geringer Menge zugesetzt, günstig auf diese Pflanze einwirken.

Ueber Pflanzenernährung, die Zusammensetzung verschiedener Pflanzen und ihrer Aschen vgl. den Bericht über Pflanzenchemie, S. 557 ff.

Lassaigne (1) theilt folgende Resultate mit, die er Nahrungs bei der Untersuchung von ungesalzenem und gesalzenem Fletsch. Schweinesleisch und Speck erhalten.

100 Theile				enthielten							
Fleisch des Schenkels (n				Wasser				•			
Mit Speck durchwachs.				9	70,6		"	0,4	9	•	b)
Rückenstück			60	•	39,6		77	0,4	n	9	
Ungesalzener Speck			10	•	89,7	•		0,8		"	
			8,8	•	83,3	*		7,9	NaCl		
Gesalzenes Fleisch	•	•	56,8	77	28,8	"		14,4	77		
a) und b) : n	ebst	koł	dens.	Alkalien.							

Böcker(2) folgert aus umfassenden, an sich selbst angestellten Versuchsreihen, dass durch den Theegenuss die Ausscheidung der Kohlensäure durch die Lungen nicht verändert, aber trotz der stärkeren Einfuhr stickstoffreicher Nahrung, trotz stärkerer körperlicher Bewegung die Harnstoffausscheidung merklich vermindert werde; auch die Ausscheidung der Darmfaeces werde durch den Thee vermindert.

J. Lehmann (3) stellte ausgedehnte Untersuchungen an über die Wirkungen des Kaffeetrinkens, und gelangte zu folgenden Resultaten. Der Genuss des Kaffeeabsuds übe zwei Hauptwirkungen auf den Organismus aus : das Gefäs- und Nervensystem in größere Thätigkeit zu versetzen, und die Umsetzung der Formbestandtheile bedeutend zu verlangsamen. Erstere Wirkung werde durch die gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des im Kaffee-

Thee

<sup>(1)</sup> J. chim. méd. [3] IX, 155; Dingl. pol. J. CXXVIII, 448. — (2) Archiv d. Vereins f. gemeinschaftl. Arb. zur Förder. d. wissensch. Heilk., herausgeg. von J. Vogel, H. Nasse u. F. W. Beneke, I, 213. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 205. 275; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 104; Pharm. Centr. 1853, 769; Arch. ph. nat. XXV, 29; J. pharm. [3] XXIV, 449.

Kaffee.

absud enthaltenen empyreumatischen Oels und des Caffeins hervorgebracht; letztere Wirkung werde hauptsächlich durch das empyreumatische Oel hervorgebracht und durch das Caffein nur dann, wenn es in größeren Quantitäten vorhanden sei. Vermehrte Herzthätigkeit, Zittern, Handrang, Kopfschmerzen, Delirium u. s. w. seien Wirkungen des Caffeins; vermehrte Function der Schweißsdrüsen und Nieren, beschleunigte Darmbewegung, erhöhte Thätigkeit des Verstandes und damit zusammenhängende Symptome seien Wirkungen des empyreumatischen Oels. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchungen und damit zusammenhängender Betrachtungen müssen wir auch hier auf die Abhandlung selbst verweisen.

Surrogate des Kaffees, Hinsichtlich der Surrogate des Kaffees glaubt Lehmann, dieselben können allerdings durch die bei dem Rösten gebildeten brenzlich-aromatischen Substanzen die Wirkung, den Stoffwechsel zu verlangsamen, ausüben.

Untersuchungen käuflichen Cichorienkaffees, namentlich in Beziehung auf Verfälschungen (in einigen Sorten fand er 50 pC. zugesetzter erdiger Substanzen), theilte Marquis (1) mit.

Zuckerabrikation. Bobierre (2) verglich die Zusammensetzung der im Thonkieselboden der Umgegend von Nantes gezogenen Runkelrüben mit der anderwärts, namentlich bei Valenciennes, gewachsener Rüben mit folgenden Resultaten:

Art der Rübe	Erntezeit	Trocken- riick- stand	Was- ser	Zucker	Holathou, Albumin, Pectin u. s.		
Collet rose (Valenciennes)	Ende Septb. 1852	13,40	86,60	7,64	5,76		
Collet vert (Valenciennes)	Ende Septb. 1852	14,60	85,40	7,40	7,20		
Collet rose (Nantes)	Anfang October	12,80	87,20	8,24	4,56		
Collet vert (Nantes)	Anfang October	10,96	89,04	7,24	3,72		
Collet vert (Nantes)	November	14,00	86,00	9,32	4,68		
Deutsche gelbe Runkelrübe	November	13,07	86,30	10.05	3,65		
Gemeine Runkelrübe	November	11,05	88,05	9 1	7		
Schlesische Zuckerrübe		,	'				
(Nantes)	October 1851	14,00	86,00	5,00	9,00		
") Incl. gelben Farbstoff.							

<sup>(1)</sup> J. pharm. [3] XXIV, 210; Dingl. pol. J. CXXX, 878.— (2) Compt. rend. XXXVI, 31; Pharm. Centr. 1858, 119; Chem. Gaz. 1853, 154

Die verschiedenen Runkelrüben gaben 0,63 bis 0,80 pC. <sup>Zucker-</sup>
fabrikation.

Asche; in der Asche der Rüben von Nantes fand sich nicht
mehr Chlor, als in der Asche der Rüben von Valenciennes.

Nicklès (1) beschrieb die Gewinnung des Zuckers aus Runkelrübenmelasse mittelst Baryt (2), wie sie von Leplay und Dubrunfaut ausgeübt wird; sie ist auf Rohrzuckermelassen, welche veränderten (unkrystallisirbaren) Zucker enthalten, nicht anwendbar.

Michaelis (3) hat weitere Mittheilungen über sein neues Verfahren (4), den Verlust an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes zu vermeiden, gemacht, ohne indess damit zum Abschluss gekommen zu sein.

Ueber die beträchtliche Absorption von Wasser, welche Melasse (selbst in Fässern befindliche) beim Aufbewahren an feuchten Orten zeigen kann, hat W. Ferguson (5) Beobachtungen mitgetheilt. - Zur Entfärbung der Melasse, welche zum Decken des Zuckers dienen soll, empfahl Dumont (6), sie (nach dem Verdünnen mit Wasser) mit 1/1000 ihres Gewichts an Galläpfeln zu versetzen, umzurühren und gelinde zu erhitzen, nach einer Viertelstunde (wenn eine herausgenommene Probe sich nach einigen Secunden ruhigen Stehens klärt) zu filtriren, und die größtentheils entfärbte Melasse noch durch gekörnte Knochenkohle zu filtriren. Später gab Dumont an, dass es besser sei, den Syrup vor dem Zusatz der Galläpfel zu erwärmen; er empfahl, zum Klären Eiweiss, und nicht Blut, anzuwenden, um die durch letzteres bewirkte Färbung zu verhüten.

Reiset hat ausgedehnte Untersuchungen über den Werth der Getreidekörner unternommen, deren erster Theil

Getreide.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 274; Chem. Gas. 1853, 885; Dingl. pol. J. CXXXI, 47. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 681 f. — (3) J. pr. Chem. LX, 208; Dingl. pol. J. CXXX, 214. 288. 368. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 816. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 122. — (6) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 128 in Pharm. Centr. 1853, 464.

Getrelde. vorliegt (1). Er bestimmte darin das wahre spec. Gewicht, das scheinbare Gewicht von 1 Liter, den Wasser-, Aschen-, Stickstoff- und Klebergehalt verschiedener Arten Waizen namentlich auch von solchem, welcher in verschiedenen Graden der Reife geerntet war, und von verschiedenen Körnem (von mageren und von dicken) einer und derselben Art Waizen. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, und geben hier nur die allgemeineren Resultate derselben. -Das Gewicht eines bestimmten Volums Waizenkörner hängt ab von dem bei dem Messen desselben befolgten Verfahren (ob dabei z. B. geschüttelt wurde oder nicht), von dem wirklichen spec. Gew. der Körner, ihrer Form und ihrem Gehalt an Feuchtigkeit. Das wahre spec. Gewicht der Waizenkörner, wie dasselbe vermittelst des Volumenometers bestimmt wurde, steht im Allgemeinen nicht zu dem scheinbaren Gewicht (dem eines bestimmten Volums, wo aber der Raum nicht stetig erfüllt wird) in einem constanten Verhältniss; bei der Vergleichung mehrerer Waizenarten kann es vorkommen, dass das höchste spec. Gewicht sich bei der Art Waizen zeigt, von welcher 1 Liter am wenigsten wiegt. Am meisten Einfluss auf das scheinbare Gewicht der Waizenkörner scheint die Form der Körner auszuüben; der schwerste Waizen zeigt die gleichartigsten Formen, so dass die Körner gleichmässiger und in größerer Anzahl einen bestimmten Raum ausfüllen können. - Der Wassergehalt der untersuchten Waizenarten schwankte zwischen 12 und 19 pC. als äußersten Grenzen; jede Art Waizen scheint eine gewisse Menge Feuchtigkeit als normale aufnehmen zu können, welche sie unter den gewöhnlichen atmosphärischen Umständen mit einer gewissen Verwandtschaftskraft zurückhält. Bei wiederholter theilweiser

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 22; im Ausz. Compt. rend. XXXVI. 872; Instit. 1853, 171; J. pr. Chem. LIX, 335; Pharm. Centr. 1854. 145; Dingl. pol. J. CXXIX, 298.

Entwässerung zieht sich das Getreidekorn merklich zusam- Getreide. men, sein wahres spec. Gewicht nimmt zu, aber das scheinbare Gewicht von 1 Liter nimmt ab. Indem das Getreidekorn Feuchtigkeit anzieht, schwillt es auf, und das wahre spec. Gewicht und das scheinbare Gewicht von 1 Liter vermindern sich; der durch eine zufällige Absorption von Wasser aufgequollene Waizen nimmt durch Austrocknen nicht wieder sein ursprüngliches Volum an, sein scheinbares Gewicht und sein wahres spec. Gewicht werden und bleiben sehr niedrig. — Der Gehalt an Kleber schwankte zwischen 10,7 und 17,9 pC: Es zeigt sich keine regelmässige Beziehung zwischen dem scheinbaren Gewicht der verschiedenen untersuchten Waizenarten und ihrem Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz. Im Allgemeinen scheint der Gehalt des Waizens an Kleber mit dem wahren spec. Gew. zuzunehmen; der s. g. harte und glänzende Waizen ergab höheres spec. Gewicht und größeren Gehalt an Kleber, als der weiche Waizen. - Der Aschengehalt der untersuchten Waizenarten schwankte zwischen 1,8 und 2,3 pC., im Allgemeinen findet sich bei derselben Art Waizen die größte Menge Asche und der reichlichste Gehalt an Kleber zusammen mit dem höchsten spec. Gewicht vereinigt. Der Preis der verschiedenen Waizenarten steht gar nicht im Verhältniss zu ihrem Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz; die stickstoffhaltigeren Waizenarten, welche zudem den Boden mehr erschöpfen, stehen doch im Allgemeinen in niedrigerem Preise, weil sie ein weniger schönes Mehl geben. Die Analysen von in verschiedenem Grade der Reife geernteten Waizen ergaben, dass der Wassergehalt bei zunehmender Reife sich vermindert; auch der Gehalt an Kleber zeigt Schwankungen, die indess nicht erheblich sind und keine bestimmte Gesetzmässigkeit erkennen lassen. - In derselben Art Waizen enthalten die dicken vollständig entwickelten Körner mehr Wasser und weniger Kleber, als die mageren Körner. — Da das scheinbare Gewicht eines bestimmten Volums Waizen nur unbestimmte Anhalts-

punkte für die Beurtheilung der Qualität desselben ergiebt, hält es Reiset für wünschenswerth, dass der Verkauf nach Gewicht, und nicht nach Mass, durchweg eingeführt werde.

Mehl.

Schwerdtfeger (1) machte Mittheilungen über die Prüfung von Getreidemehl, namentlich hinsichtlich der Unterscheidung des Mehls der Cerealien, der Kartoffeln und der Hülsenfrüchte durch mikroscopische Untersuchung der Form der Stärkmehlkörner.

Brod.

Payen (2) erstattete der französischen Academie der Wissenschaften einen günstigen Bericht über einen von Carville construirten eigenthümlichen Backofen, welcher mit Steinkohlen und Coaks geheizt wird.

Poggiale (3) untersuchte das in Frankreich, Belgien, Holland, Baden, Preußen, Frankfurt, Bayern, Württemberg, Spanien, Sardinien und Oesterreich den Soldaten verabreichte Commißbrod. Er giebt an, das französische Commißbrod enthalte am meisten stickstoffhaltige Substanz (8,95 pC.), das preußsische am wenigsten (4,85 pC.).

Kleie.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Poggiale auch die Zusammensetzung der (Waizen-?) Kleie und den Nahrungswerth derselben, theilt aber die Ansichten über die Größe des letzteren (4) durchaus nicht. Mit Kleie gefütterte Thiere verloren beträchtlich an Gewicht. In der Kleie seien nur 44 pC. assimilirbare Bestandtheile neben 56 pC. nicht assimilirbaren enthalten. Für die Zusammensetzung der Kleie giebt Poggiale an: 12,7 pC. Wasser, 1,9 Zucker, 7,7 stickstofffreie lösliche Substanz (Dextrin und Verwandtes), 5,6 stickstoffhaltige lösliche Substanz (Albumin), 3,9 assimilirbare unlösliche stickstoffhaltige Substanz, 3,5

<sup>(1)</sup> Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 4. — (2) Compt. rend. XXXVII, 842; Instit. 1853, 423. Die Beschreibung des Carville'schen Ofens von F. Leblanc vgl. in Dingl. pol. J. CXXXII, 95, aus Bull. de la 80cd'Encourag, Janvier 1854, 43. — (3) Compt. rend. XXXVII, 171; J. pharm. [3] XXIV, 198; J. chim. méd. [3] IX, 529; Dingl. pol. J. CXXIX, 376; J. pr. Chem. LX, 234; Pharm. Centr. 1853, 615. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 699; f. 1850, 673.

nicht assimilirbare stickstoffhaltige Substanz, 2,9 Fett, 21,7 Stärkmehl, 34,6 Holzfaser, 5,5 Salze.

Mouriès (1) ist der Ansicht, dass die Waizenkleie. obgleich reich an Stickstoff, doch nur in sehr geringem Grade direct ernährend wirke; dagegen schreibt er ihr ein bedeutendes Assimilirvermögen zu, auf welchem ihre guten Wirkungen hinsichtlich der Ernährung beruhen. - Wie aus dem über Mouriès' Untersuchungen der französischen Academie der Wissenschaften von Chevreul (2) erstatteten Berichte hervorgeht, sucht Mouriès die Wirkung der Kleie vorzugsweise darin, dass in derselben ein mit großer Fähigkeit, Stärkmehl in Dextrin und Zucker umzuwandeln, ausgestatteter Körper enthalten sei. Werde Stärkmehlkleister mit Kleienwasser (lau bereitet) versetzt und bei 40 bis 45° erhalten, so werde die Masse sehr bald flüssig und alles Stärkmehl umgewandelt. Hiernach erkläre sich die Wirkung des mit Zusatz von Kleie bereiteten Brodes, in welchem durch den Einflufs jenes Bestandtheils der Kleie mehr in Wasser Lösliches enthalten sei. 130 Th. solchen Brodes (getrocknet) zertheilten sich mit 520 Th. Wasser angerieben leicht darin; sie ergaben 59,35 Th. Lösliches und 69,75 Th. Unlösliches. 130 Th. kleienfreien Brodes hingegen bildeten mit 520 Th. Wasser angerieben nur eine halbfeste Masse; sie ergaben nur 9,03 Th. Lösliches und 120,25 Th. Unlösliches. Die Kleie wirke auf das Weißmehl schon bei dem Eintaigen und noch im Anfang des Backens; die Wirkung vollende sich aber erst in dem Magen.

Claussen (3) theilte mit, dass schwefels. Kalk die Kartoffeln. Wirkung habe, eingeerntete Kartoffeln vor dem Verderben zu schützen; wurden diese erst in verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 200 Wasser), dann in Kalkwasser getaucht, so hielten sie sich frisch, während in umgekehrter Ordnung oder gar nicht behandelte faulten. Bei Rüben

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 351. — (2) Compt. rend. XXXVII, 775. - (3) Chem. Gaz. 1853, 437; J. pr. Chem. LXI, 155.

habe sich Aehnliches ergeben. — Schattenmann (1) empfiehlt zur Aufbewahrung von Runkelrüben, Kartoffeln und andern Wurzelfrüchten, dieselben in 1 Meter hohen Lagen mit Braunkohlen-, Steinkohlen- oder Torfasche zu schichten und zuletzt damit zu überdecken, oder auch nur mit trockenem Sande, welcher jedoch in geringerem Grade die Feuchtigkeit absorbire.

Knollen der Kaiserkrone. Basset (2) empfiehlt die Kaiserkrone (Fritillaria imperialis) anzubauen, als ein Gewächs, dessen Knollen die der Kartoffel, namentlich für die Stärkmehlfabrikation, mit Vortheil ersetzen können. Er vergleicht die Zusammensetzung beider Arten Knollen in folgender Weise:

 Wasser
 Stärkmehl
 Lösliches
 Trockner
 Rückstand

 Kartoffel
 . 70 pC.
 20 pC.
 4 pC.
 6 pC.

 Kaiserkrone
 . 68 n
 23 n
 5 n
 4 n

Bier.

Balling (3) machte Mittheilungen über den Getreidestein, Zeilithoïd oder Bierstein, ein von Rietsch aus Getreidesorten dargestelltes festes Präparat, welches nach dem Auflösen in Wasser nach wenig Tagen ein gutes Bier geben soll. — Den Gehalt verschiedener Biere an Alkohol und an Malzextract untersuchten Heydloff und Bilz (4). — Hinsichtlich R. Wagner's Untersuchung des Hopfenöls vgl. S. 515; derselbe glaubt, daß das Betäubende des Hopfens und des Bieres in einem anderen Bestandtheile des Hopfens, als in dem flüchtigen Oele, zu suchen sei, wahrscheinlich in demjenigen, welcher auch in dem (zu derselben Familie der Urticeen gehörenden) Hanf enthalten sei und diesem betäubende Eigenschaften und Bitterkeit mittheile.

Branntwein.

Ueber die Anwendung der untergährigen Hefe in den Brennereien machte Krupski(5) Mittheilungen, Schwerdtfeger (6) über die Branntweinfabrikation aus Runkelrüben

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 408; J. pr. Chem. LX, 185. — (2) Compt. rend. XXXVII, 299; im Ausz. Instit. 1858, 297; Dingl. pol. J. CXXX, 231. — (3) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 247 in Pharm. Centr. 1853, 456. — (4) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 699 in Pharm. Centr. 1853, 432. — (5) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 623 in Pharm. Centr. 1853, 410. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 337; Dingl. pol. J. CXXX, 370.

Ueber den Nahrungswerth einer großen Anzahl ver- Verschiedene schiedener Arten Viehfutter stellte Anderson (1) Unter- und Nahsuchungen an; er bestimmte den Gehalt an Wasser, Oel, derselben. eiweißartiger Substanz, Asche und übrigen Bestandtheilen. Auch Völcker (2) publicirte Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Nahrungswerth verschiedener Arten grünen Futters, in welchen er die Menge des Wassers, der in Wasser löslichen organischen Substanzen. der in Wasser löslichen Asche, der rohen Holzfaser, der in Wasser unlöslichen Asche und des Stickstoffs bestimmte, und von der Menge des letzteren auf den Gehalt an s. g. Proteinsubstanz schloss. Way (3) suchte gleichfalls für verschiedene Futterstoffe den Nahrungswerth festzustellen. durch Bestimmung des Gehalts an Wasser, an Eiweissoder Proteinsubstanz, an Fett, an Zucker, Stärkmehl u. a., an Holzfaser und an Asche. Nach dem wirklichen Erfolg bei Fütterung von Thieren urtheilte E. Wolff (4) über den Nahrungswerth der Rapskuchen. Hinsichtlich aller dieser Untersuchungen müssen wir auf die Abhandlungen verweisen; ebenso auch hinsichtlich der in großem Maßstab ausgeführten Versuche von J. B. Lawes und J. H. Gilbert (5) über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Futters und der Respiration und Ernährung von Thieren, wo Lawes und Gilbert zu dem Resultat kommen, in allen vergleichbaren Fällen zeige sich viel gröfsere Uebereinstimmung in der Gesammtmenge der stickstofffreien, als in der der stickstoffhaltigen Bestandtheile, sowohl in Betreff der Mengen Futter, die für ein bestimmtes

<sup>(1)</sup> Aus Journ. of Agriculture, Nr. 39, Jan. 1853, 346 in Pharm. Centr. 1853, 331. 344. - (2) Journ. and Transactions of the Highland and Agricultural Soc. of Scotland, July 1853, 56; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 500. — (3) Aus Journ. of the R. Agric. Soc. of England XIV, part I, 171 in Pharm. Centr. 1853, 561. - (4) Aus Wolff's zweitem Bericht über die landwirthschaftl. Versuchsstation in Möckern in Pharm. Centr. 1853, 697. — (5) Report of the British Association for the Advancement of Science for 1852.

Gewicht Thier innerhalb einer bestimmten Zeit verzehrt werden, als auch in Betreff derjenigen Mengen, die nöthig sind, um eine bestimmte Zunahme im Gewicht eines Thiers hervorzubringen.

Ferstl (1) untersuchte den Torf von St. Wolfgang in Braunkohlen aus verschiedenen Theilen der österreichischen Monarchie wurden untersucht durch C. v. Braunkohlen. Hauer (2), Ragsky (3), Pollak (4) und Tkalecz (5). Ueber das Vorkommen von Schwefelarsen in den Braunkohlen von Fohnsdorf in Steiermark machte C. v. Hauer (6) Mittheilung (vgl. S. 783).

Steinkohlen.

Steinkohlen der österreichischen Monarchie wurden untersucht durch C. v. Hauer (7) und Ragsky (8). Th. J. Herapath (9) machte auf das reichliche Vorkommen (gegen 30 pC.) von in Säuren löslicher Thonerde in der Asche der Boghead-Cannelkohle (10) aufmerksam.

Holzverkohlung.

Violette (11) hat, im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über Holzverkohlung (12), neue Versuche in dieser Richtung und über verwandte Gegenstände ange-

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 152; Pharm. Centr. 1854, 318. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 150. 151 (auch Pharm. Centr. 1854, 317). - (3) Jahrb. d. k. k. geolog, Reichtanstalt, 1853, 150. 154. — (4) Daselbst, 150. 634. — (5) Daselbst, 634. - (6) Daselbst, 109; J. pr. Chem. LXI, 190. - (7) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 154. 401. - (8) Daselbst, 401. - (9) Chem. Gaz. 1853, 169. — (10) Bedeutende Meinungsverschiedenheiten unter ausgezeichneten Naturforschern zeigten sich hinsichtlich der Frage, ob diese Substanz unter der Benennung "Kohle" zu begreifen sei oder nicht, welche Frage bei einem in Edinburgh 1853 entschiedenen Process su beantworten war. Die interessanten Gerichtsverhandlungen finden sich in Pharm. J. Trans. XIII, 117. - (11) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 291; Angabe der allgemeineren Resultate Compt. rend. XXXVI, 850; Instit. 1853, 161; J. pharm. [3] XXIV, 172; Dingl. pol. J. CXXIX, 42; J. pr. Chem. LIX, 332; Pharm. Centr. 1853, 376. Balard's Bericht über diese und die früheren verwandten Untersuchungen Violette's Compt. rend. XXXVIII, 107. — (12) Jahresber. f. 1851, 788.

ellt, welche ihn zu folgenden Resultaten führten. Wie er zhon in einer früheren Versuchsreihe nachwies, ist die lenge Kohle, welche aus derselben Menge Holz durch erkohlung bei derselben Temperatur (bei seinen Versuchen 10°) erhalten wird, wechselnd (zwischen 30 und 54 pC., zi Versuchen mit 72 verschiedenen Holzarten), je nach der rt des angewendeten Holzes. Er zeigte jetzt auch, wie siche bei derselben Temperatur dargestellten Kohlen sehr erschiedene Elementarzusammensetzung haben; bei den ntersuchten, unter den angegebenen Umständen aus 72 arschiedenen Holzarten dargestellten Kohlen zeigte sich z. B. er Kohlenstoffgehalt bis um 15 pC. differirend. Wir heben hier ur wenige speciellere Ergebnisse für die gewöhnlichsten lolzarten heraus. In der angegebenen Weise dargestellte

Hols-

Kohle von			enthielt (in pC.)					
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff, Sauerstoff und Verlust	Asche		
aulbaumholz			73,24	4,25	21,96	0,57		
irkenholz .			71,13	4,55	23,55	0,76		
schenholz .	.:		70,40	4,54	24,37	0.69		
irschbolz .			70,03	3,93	25,28	0,76		
erchenholz		.	69,89	5,09	24,55	0,47		
indenholz .			69,83	5,45	23,02	1,70		
7eidenholz			68,90	5,13	24,63	1,33		
appelholz .			68,74	4,87	25,54	0.85		
spenholz .			68,17	5,51	25,73	0,59		
ichenholz .		.	67,42	4,10	28,48	0,20		
irnbaumholz			65,92	5,31	28,24	0,52		

In demselben Baum (einem Kirschbaum) fand Violette ie Bestandtheile in den verschiedenen Organen (nach dem 'rocknen bei 80°) in folgender Art ungleich vertheilt:

100 G 1	enthielten				
100 Substanz	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff und Sauerstoff	Asche	
ätter	45,01	6,97	40,91	7,12	
weige Rinde	46,87-52,50	5,57-7,81	36,74 - 44,66	2,90 - 3,68	
Holz	48,00-49,90	6,47 - 6,61	43,36-44,78	0,13-0,35	
Rinde	46,27	5,93	44,75	2,66	
Holz	48,93	6,46	44,32	0,30	
/urzeln Rinde	49,09-50,37	6,02 - 6,07	41,92-48,76	1,13-1,64	
Holz	47,39-49,32	6,26-6,29	44,11-46,13	0,22-0,28	
furzelfasern mit Rinde	45,06	5,04	43,50	5,01	

Hols-

Violette drückt die erhaltenen Resultate allgemein so aus: Blatt und Wurzelfasern haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 5 pC. weniger Kohlenstoff als das Holz des Stammes; die Rinden des kleinsten Zweiges und der kleinsten Wurzel haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 5 pC. Kohlenstoff mehr als die Rinde des Stammes. Das eigentliche Holz hat dieselbe Zusammensetzung in dem Stamme, den Zweigen und den Wurzeln. Die Blätter enthalten ½ Wasser mehr (60 pC.) als die Zweige (45 pC.). Die Blätter und die Wurzeln enthalten viel mehr unorganische Bestandtheile als die anderen Theile des Baumes; wird die von dem Holz des Stammes gelieferte Menge Asche = 1 gesetzt, so ist die der Blätter = 25, die der Wurzelfasern = 16, die der Rinde von den Zweigen = 11, die der Rinde des Stammes = 9, die der Wurzelrinde = 5.

Als je 4 gleich lufttrockene Stücke Eichenholz, Eschenholz, Ulmenholz und Nussbaumholz 2 Stunden lang in überhitztem Wasserdampf bei 125 bis 225° erhalten wurden, verloren sie die folgenden Mengen Wasser (in Procenten ausgedrückt):

bei	Eichenholz	Eschenholz	Ulmenholz	Nuísbaumhols
1250	15,26	14,78	15,32	17,55
150	17,93	16,19	17,02	17,43
175	32,13	21,22	36,94	21,00
200	35,80	27,51	33,38	41,77
225	44,31	88,38	40,56	36,56

Das verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesene Holz oder die so daraus gewonnene Kohle absorbirt an feuchter Luft um so weniger Wasser, je höher die Erhitzungs- oder Verkohlungstemperatur gewesen war. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Kohle von Faulbaumholz; die Versuche wurden als beendet angesehen, wenn die Kohlen an sehr feuchter Luft nicht mehr an Gewicht zunahmen, und dauerten bis zu 3 Monaten und darüber.

100 Kohle, dargestellt bei 150° 250° 350° 430° 1500° absorbirten an Feuchtigkeit 21 7 6 4 2 pC. etwa

Pulverförmige Kohle absorbirt etwa zweimal so viel Wasser, als dieselbe Kohle in groben Stücken.

Die Leitfähigkeit der Kohlen für die Wärme nimmt mit der Verkohlungstemperatur zu. Kohlen, die zwischen 150 und 300° dargestellt sind, zeigen nur eine schwache und wenig wechselnde Leitfähigkeit; Kohlen, die bei höherer Temperatur dargestellt sind, zeigen eine mit dieser rasch zunehmende Leitfähigkeit, bis dieselbe = 2/3 von der des Eisens wird. - Die Leitfähigkeit der Kohlen für die Electricität wächst gleichfalls mit der Verkohlungstemperatur; die bei 1500° dargestellte Kohle leitet die Electricität viel besser, als die in den zur Leuchtgasbereitung dienenden Retorten sich absetzende eisenhaltige Kohle.

Das spec. Gew. der verschiedenen Arten Holz, wenn dieses fein gepulvert durch längeres (10 tägiges) Verweilen in Wasser im luftleeren Raum von Luft möglichst befreit war, ergab sich nahezu gleich grofs, = 1,5 etwa. - Das spec. Gew. der Kohlen, in derselben Weise bestimmt, zeigte sich wechselnd je nach der Verkohlungstemperatur (A), bei welcher sie dargestellt waren:

150° 190° 210° 250° 290° 810° 850° 432° 1023° 1250° 1500° Sp. G. 1,507 1,470 1,457 1,413 1,406 1,422 1,500 1,709 1,841 1,862 1,869

Bei dem Schmelzpunkt des Platins dargestellte Holzkohle ergab das spec. Gew. 2,002, geglühter Kienruss 2,300.

Die Kohlen brennen nach dem Entzünden während emes Zeitraums noch fort, welcher um so länger ist, bei je niedrigerer Temperatur die Kohlen dargestellt wurden. 260° dargestellte Holzkohle brennt am leichtesten und längsten; bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohlen lassen sich überhaupt nicht mehr zum Brennen bringen. - Beim Erhitzen an der Luft entzünden sich die Kohlen bei sehr verschiedenen Temperaturen. Am leichtesten, schon bei 300°, entzündet sich an der Luft die Schwammkohle. Die Kohlen aller andern Holzarten, wenn sämmtlich bei 300° dargestellt, entzünden sich, wenn sie an der Luft bis auf 360 bis 380° erhitzt werden, und zwar die Kohlen von leichterem Holz leichter

Holsverkohlung. und früher, als die von schwererem Holz. Kohlen derselben Holzart, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, entzünden sich beim Erhitzen an der Luft erst bei einer um so höheren Temperatur, bei einem je höheren Hitzegrad die Kohle dargestellt war. Violette giebt dafür folgende ungefähren Zahlenwerthe:

Kohle dargestellt bei 260-280° 290-850° 432° 1000-1500° Schmelzp. d. Platins entzündet sich bei 340-360° 360-870° 400° 600- 800° Schmelzp. d. Kupfer.

Mit Schwefel gemengte Kohle entzündet sich an der Luft bei einer niedrigeren Temperatur, als dieselbe Kohle für sich. Ein Gemenge von Schwefel mit Kohlen, die bei 150 bis 400° dargestellt wurden, entzündet sich schon bei 250° und verbrennt vollständig; wird hingegen ein Gemenge von Schwefel mit Kohlen, die bei 1000 bis 1500 dargestellt wurden, auf 250° erhitzt, so verbrennt daraus nur der Schwefel und die Kohlen bleiben unentzündet. -Die Kohlen zersetzen den Salpeter bei einer Temperatur, die je nach dem Hitzegrad, bei welchem die Kohlen dargestellt wurden, eine verschiedene ist. Zwischen 150 und 432º dargestellte Kohlen zersetzen den Salpeter bei 400°; zwischen 1000 und 1500° dargestellte Kohlen zersetzen ihn erst bei dunkler Rothglühhitze. - Der Schwefel zersetzt den Salpeter bei höherer Temperatur, als die Kohle, nämlich erst etwas über 432°.

Die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel an der Luft entzündet, setzt Violette zu 250°. Bei dieser Temperatur brennt auch das Schießspulver ab, indem der Schwefel, der hierbei zu brennen beginnt, die Temperatur der Kohle so weit erhöht, daß diese den Salpeter zersetzt. Die Brennbarkeit der verschiedenen Arten Schießspulver ist verschieden je nach ihrem Mischungsverhältniß und der Dicke der Körner. Gekörntes Pulver ist weniger leicht entzündlich als ungekörntes oder staubiges; gekörntes Pulver entzündet sich bei 270 bis 320°, während Pulverstaub aller Pulverarten zwischen 265 und 270° abbrennt.

Violette macht noch darauf aufmerksam, dass eine Hols-verkohlung. genaue Kenntniss der wechselnden Zusammensetzung der Holzkohle, je nach der Verkohlungstemperatur, vortheilhafte Abänderungen im Mischungsverhältniss des Pulvers möglich macht. Jagdpulver, welches versuchsweise nach Mischungsverhältnissen, die von dem gewöhnlich angewendeten verschieden, aber nach der Kenntniss der wahren Zusammensetzung der Kohle berechnet waren, dargestellt war. ergab größere treibende Kraft, als die vorschriftsmäßige.

Jacquelain (1) hat Mittheilungen über die wohl- Wasserstofffeilste Art gemacht, Wasserstoffgas zu technischer Anwen- Helsen und dung Behufs Heizung und Beleuchtung darzustellen, und namentlich in der Richtung, dieses Gas durch die Zersetzung von Wasser mittelst glühender Kohlen (2) zu gewinnen, Versuche ausgeführt, die aber die Frage nicht der Entscheidung zuführten.

A. Fyfe (3) fand, dass die Anwendung des White'- Gas-beleuchtung. schen Hydrocarbon-Processes (4) auf die Darstellung von Leuchtgas aus Boghead-Kohle keine Vortheile bietet. Nach seinen Versuchen wird für die Lichtmenge dieses Leuchtgases durch die Mitwirkung des Wassers nach dem Hydrocarbon-Process in keinem Falle ein Gewinn erreicht, und in jenen Fällen, wo durch diesen Process viel mehr Gas erhalten wird, veranlasst die Mitwirkung des Wassers sogar einen entschiedenen Verlust an der Lichtmenge. Die Anwendung dieses Processes findet er nicht nur nicht ökonomisch, sondern, wenn man ihn zu weit treibt, selbst kostspielig.

Payen (5) erstattete der französischen Academie der

<sup>(1)</sup> Nach d. Bulletin de la Société d'Encouragement, Juillet 1852, 474 von Schubarth bearbeitet in d. Verhandl. d. Ver. f. Gewerbfleiss in Preußen, 1852, 5. Liefer.; Dingl. pol. J. CXXVII, 429; Pharm. Centr. 1853, 282. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 686 ff. — (3) Aus d. Journ. of Gas-Lighting, 1852, Nr. 42, Vol. II in Dingl. pol. J. CXXVII, 284. - (4) Jahresber. f. 1851, 723 ff. - (5) Compt. rend. XXXVII, 769; im Ausz. Instit. 1853, 272.

Wissenschaften einen günstigen Bericht über einen von Jobard construirten Gasbrenner, wo das Gas in der Axe zweier concentrischer Glashüllen brennt, zwischen welchen die Luft erhitzt wird, die dann zur Flamme strömt und diese unterhält.

Stearinfabrikation Cambacères (1) — in der Absicht, bei der Fabrikation der zur Beleuchtung dienenden fetten Säuren ein werthvolleres Nebenproduct an der Stelle des schwefels. Kalks zu erhalten — schlägt vor, eine schon gebildete Alkaliseife oder geradezu das Fett und das Alkali auf Thon einwirken zu lassen, wo die fette Säure mit der Thonerde in Verbindung trete, welche Verbindung durch überschüssiges Alkali, Salzlösung oder eine große Menge Wasser in gallertartigem Zustand ausgeschieden werde und sich dann leicht durch Schwefelsäure oder selbst Essigsäure, unter Bildung werthvoller Thonerdesalze, zerlegen lasse. Versuche, welche den Vorschlag für die Praxis könnten würdigen lassen, hat er nicht angestellt.

Fabrikation von Paraffin

W. Brown (2) nahm in England ein Patent auf folgendes Verfahren, aus Kohlen und bituminösen Substanzen
flüchtige Producte, namentlich Paraffin, darzustellen. Das
Rohmaterial wird in eisernen Retorten destillirt, in welche
durch eine glühende Röhre Wasserdampf geleitet wird.
Das in einer nicht unter 10° abzukühlenden Vorlage aufgefangene Destillat wird nochmals destillirt, und zwar Behufs der vorzugsweisen Darstellung von Paraffin zweckmäßig wieder mit Beihülfe von überhitztem Wasserdampf,
Behufs der vorzugsweisen Gewinnung ölartiger Substanz
ohne diese Beihülfe. Die verschieden übergehenden Portionen werden bei dieser Destillation gesondert aufgefangen.
Zuerst geht ein dünnes Oel (s. g. Eupion-Oel) über,
etwa ½ des in Arbeit genommenen rohen Oels; dann ein

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 148; Instit. 1853, 22; Dingl. pol. J. CXXVII, 301; J. pr. Chem. LIX, 61; Pharm. Centr. 1853, 133. — (2) Chem. Gaz. 1853, 476; J. pr. Chem. LXI, 373; Pharm. Centr. 1854, 30.

dickeres, schwereres, paraffinhaltiges Oel, etwa 40 bis 50 pC. Fabrikation des rohen Oels betragend; dann eine butterartige, hauptsächlich aus Paraffin und schwerem Oel bestehende und ½ des rohen Oels betragende Masse. — Das s. g. Eupionöl wird mit 5 bis 10 pC. Schwefelsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, gemischt, und das halbe Gewicht der zugesetzten Schwefelsäure an zweifach-chroms. Kali zugefügt, die Mischung unter Umrühren (nicht über 100°) erwärmt, nach dem Erkalten das obenstehende Oel abgezogen und durch Behandeln mit warmer Natronlauge und nochmaliges Destilliren gereinigt. – Das schwere paraffinhaltige Oel behandelt man entireder mit 10 pC. Schwefelsäufe und 5 pC. Braunstein, oder in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali, behandelt es dann mit Natronlauge und destillirt es, wo zuerst eine weitere Menge des leichten dünnen Oels übergeht, dann eine größere Menge eines als Schmiermaterial geeigneten Oels, dann ein dickes butterartiges Destillat. Letzteres wird rusammen mit dem bei der Destillation des rohen Oels erhaltenen unreinen Paraffin längere Zeit an einen kühlen Ort gestellt, das noch vorhandene Oel von dem abgeschiedenen Paraffin abtropfen gelassen und ausgepresst, das Paraffin selbst durch Schmelzen, Krystallisirenlassen durch Abkühlen und Auspressen des flüssig Bleibenden, Schmelzen und Erhitzen bis zu 204 bis 205°, Mischen mit 5 bis 10 pC. concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen bis zu einige Minuten langem Sieden, Abnehmen des geschmolzenen Paraffins von der verkohlten Masse und Waschen mit Wasser oder einer schwachen Sodalösung gereinigt.

Nach Hodges (1) bestehen die beim Rösten des Flach- Anwei ses frei werdenden Gase aus Kohlensäure, Wasserstoff und Pflanzen Stickstoff; Schwefelwasserstoff liess sich nie darin nach-Rösten des

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz. 1853, 419; J. pr. Chem. LXI, 63.

weisen. Auch noch nach dem Rösten und Zubereiten enthalte die Faser erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Bestandtheile.

Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern. Wittstein (1) hat im Allgemeinen besprochen, wie das Verhalten der verschiedenen Gespinnstfasern gegen chemisch wirkende Substanzen und ihr Ansehen unter dem Mikroscop zu ihrer Unterscheidung dienen können. Auch O. Zimmermann's Verfahren (2), Beimischung von Baumwolle in Leinen zu erkennen, fand er unzureichend.

Färberei. Theorie derselben.

Chevreul (3) gab einen historischen Ueberblick seiner Untersuchungen über die Capillaraffinität, worunter er die durch solche feste Körper ausgeübte Verwandtschaftskraft versteht, welche noch nach ihrer Einwirkung auf gasförmige oder in flüssiger Lösung enthaltene Substanzen den festen Zustand beibehalten. Auf dieser Capillaraffinität beruht nach seiner Ansicht das Binden der Farbstoffe durch die Gewebe und Fasern bei der Färberei. Als weitere einleitende Untersuchungen hinsichtlich dieses Gegenstands stellte er nun Versuche an über die Einwirkung von Sand. Kies, Mörtel und Aehnlichem auf Kalkwasser; von Wolle, Seide und Baumwolle auf die Lösungen verschiedener Säuren und Salze, wobei bestimmt wurde, ob Wasser und gelöste Substanz in demselben Verhältniss, oder welche unter ihnen reichlicher absorbirt werde. Zu bestimmten allgemeineren Resultaten haben diese Versuche noch nicht geführt.

Beismittel.

J. Higgin (4) nahm ein Patent auf die Darstellung eines Beizmittels, welches Zinnoxyd und Thonerde in alkalischer Lösung enthält und durch Versetzen von Zinnchlorid mit Natron bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, Versetzen von Alaunlösung mit Natron bis dasselbe eingetreten ist, und Mischen dieser beiden Flüssigkeiten

<sup>(1)</sup> Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 352. — (2) Jahresber. f. 1852, 825. — (3) Compt. rend. XXXVI, 981; Dingl. pol. J. CXXIX, 368; Pharm. Centr. 1853, 452. — (4) Chem. Gaz. 1858, 440; J. pr. Chem. LXI, 122.

(so dass auf 14 Th. Zinn 1 Th. Thonerde kommt) bereitet wird. Die Zeuge werden in dieses verdünnte Beizmittel eingetaucht, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure Zinnoxyd und Thonerde auf ihnen niedergeschlagen.

L. F. Bley (1) untersuchte s. g. Bassora-Galläpfel und Gallapfel. fand darin 26,0 pC. Gerbsäure, 1,6 Gallussäure, 0,6 fettes Oel, 3,4 Harz, 2,0 Extract mit Salzen, 8,4 Flechtenstärkmehl nebst wenig gewöhnlichem Stärkmehl und Albumin, 46.0 Faserstoff, 12,0 Wasser.

Ueber das Theoretische der Krappfärberei vgl. S. 534. - J. R. Johnson (2) nahm ein Patent auf ein Verfahren zum Fixiren des Krapppigments mittelst s. g. Proteinverbindungen, zu welchem Ende er entweder vor dem Färben die Baumwolle mit verdünnter Milch tränkt und trocknet, oder (für topische Druckfarben) das Alizarin in Ammoniak löst, die mit viel Milch versetzte Lösung durch eine Säure fällt und diesen Niederschlag zum Drucken anwendet.

Krapp.

Nach E. Häffely (3) lässt sich Wolle und Seide gut mit purpurschwefels. (phönicinschwefels.) Natron in einem schwachsauren Bade (wozu sich etwas Salzsäure am besten eignet) färben; das erzeugte Blau ist dem Küpenblau höchst ähnlich. Nimmt man die auf solche Weise blau gefärbte Wolle durch ein Alkali, so erhält man, je nach der Stärke des Alkali's, schöne violette und rothe Farben. Auf Baumwolle liefs sich die Purpurschwefelsäure in keiner Weise befestigen. – Ueber die Wirkungen des Natrons auf die Verbindungen des Indigos mit Schwefelsäure hat Gros-Ren au d (4) Untersuchungen angestellt. Wird Indigcarmin Indig-

<sup>(1)</sup> Arch. Pharm. [2] LXXV, 138; Pharm. Centr. 1853, 696. -(2) Aus Repertory of Patent-Inventions, May 1853, 295 in Dingl. pol. J. CXXIX, 222. - (3) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 321; Dingl. pol. J. CXXIX, 224; ferner Chem. Gaz. 1854, 79; J. pr. Chem. LXI, 505; vgl. C. Koechlin's Bericht in Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 328; Dingl. pol. J. CXXIX, 225. — (4) Bull, de la Soc. industr. de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 343; Dingl. pol. J. CXXIX, 288.

Indig-Strberei.

(indigblauschwefels. Kali) mit Wasser angerührt und der stark blau gefärbten Flüssigkeit Aetznatron von 38° B. zugesetzt, bis sie starke gelbe Färbung zeigt, so ergiebt diese Flüssigkeit (welche von einem suspendirten, in der Ruhe sich abscheidenden schwarzen Niederschlag durch Filtriren getrennt werden kann) je nach der Zeit, zu welcher man sie mit überschüssiger Schwefelsäure von 66° B. versetzt, sehr verschiedene Resultate: nach einigen Stunden beständige blaue Färbung; nach 24 Stunden grüne Färbung, die später in Röthlich-Grün und dann in Violett übergeht; nach 40 bis 48 Stunden intensive rothe Färbung. Der in letzterer Flüssigkeit nun enthaltene rothe Farbstoff ist nach Gros-Renaud von der Purpurschwefelsäure wesentlich verschieden; er lässt sich ohne Beihülfe von Beizen auf der Wolle befestigen (letztere färbt sich in der mit Wasser etwas verdünnten und mit kohlens. Natron unvollständig gesättigten Flüssigkeit, je nach der Concentration und Temperatur derselben, rosenroth bis dunkel-amaranthfarbig). Auch der, ehe die rothe Substanz gebildet ist, in der Flüssigkeit entstehende violette Farbstoff lässt sich ohne Beizen auf der Wolle befestigen.

Ueber mehrere Pflanzenfarbstoffe vgl. S. 535 f.

Färben mit Molybdänsäure.

Veranlasst durch F. Keller's Angaben (1) über die Hervorbringung indigoblauer Farben auf Baumwollenzeug mittelst Molybdänsäure und Zinnchlorür, stellte Kurrer (2) Versuche an über die Anwendbarkeit der Molybdänsäure und der molybdäns. Verbindungen in der Färbekunst und dem Zeugdruck. Seide wurde am intensivsten blau gefärbt, wenn sie mit molybdäns. Ammoniak imprägnirt, nach dem Abtrocknen in einem salzs. Bade durchgenommen, ohne vorheriges Auswaschen unmittelbar in ein Zinnchlorürbad getaucht und dann mit Wasser ausgewaschen und ab-

<sup>(1)</sup> Dingl. pol. J. CXXI, 465. — (2) Dingl. pol. J. CXXIX, 189; Polytechn. Centralbl. 1853, 1312; Pharm. Centr. 1853, 825; Chem Gas. 1853, 435.

getrocknet wurde. Helleres Blau wurde durch Anwendung Fürben mit von verdünnterem molybdäns. Ammoniak erhalten; Mittelblau durch Imprägniren der Seide mit einer 20° B. starken Auflösung von molybdäns. Natron und Behandeln im salzs. und Zinnchlorür-Bade in der angegebenen Weise. Diese blaue Färbung der Seide zeichnet sich durch ihre außerordentliche Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft aus und verdient alle Beachtung; im Seidenzeugdruck gestatten hingegen die molybdäns. Verbindungen nur beschränkte Verwendung. Weniger schön erscheint die einfarbige Färbung auf Baumwolle; örtlicher Blaudruck auf Baumwollenzeug liess sich ausführen, aber es gelang nicht, Molybdänsäure mit gelber Färbung auf mit Molybdänsalz imprägnirten baumwollenen oder seidenen Geweben mittelst Säuren so niederzuschlagen, dass die Färbung erträglich war und haftete. Zur Leinwandfaser hat das Molybdänblau nur sehr geringe Verwandtschaft.

E. Barruel und Jean (1) machten Mittheilungen verhalten üder die Einwirkung von Metallverbindungen auf die trock- Bereitung nenden Oele, und über das Trocknen dieser Oele überhaupt. Sie bringen vieles schon länger Bekannte als neu beobachtet, und sind der Ansicht, das Trocknen der Oele beruhe sowohl auf Eremacausie, als auch auf einer Art Gährung. Als ein sehr gutes Siccativ empfehlen sie bors. Manganoxydul; doch sind ihre Angaben auch in dieser Beziehung für die Praxis nicht genügend.

(1) Compt. rend. XXXVI, 577.

## Mineralogie.

Allgemeines. swischen den Basen RO und RaO3.

Bei wiederholter Berechnung seiner Analysen von Tur-Isomorphie malinen, Vesuvianen und Epidoten (1) hat R. Hermann (2) gefunden, dass, wie diess Rammelsberg (3) bei seinen Turmalinanalysen fand, der Sauerstoff der Basen RO und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammengenommen stets dieselbe Summe giebt, und er stellt es hiernach im Wesentlichen mit Laurent (4) übereinstimmend auf, dass Basen RO und R2O3 mit einer Säure Verbindungen von gleicher Form bilden, oder sich in solchen Verbindungen gegenseitig ohne Aenderung der Krystallform ersetzen können, was für die Beurtheilung der heteromeren Constitution der Mineralien von größter Bedeutung sei. (Wegen Gruppenisomorphismus vgl. bei Feldspath)

Leitungs fühigkeit der

Von 319 im galvanischen Strom auf ihre Leitungsfähiganigkeit der keit für die Electricität geprüften Mineralspecien fand E. Electricität. Wartmann (5) den fünften Theil leitend, unter diesen kein dem triklinometrischen System angehöriges Mineral. Außer den Metallen und Metalllegirungen leiten am besten die Oxyde und Schwefelverbindungen von metallischem Habitus; ferner zeigen sich Unterschiede je nach dem Molecular-

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175 u. 1177, sowie J. pr. Chem-XXXV, 232. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 502. — (3) Jahresber. f. 1850, 742; f. 1852, 884. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 31 u. 1168; f. 1849, 220. - (5) Arch ph. nat. XXII, 84; im Ausz. Instit. 1853, 808; Phil Mag. [4] V, 12.

zustand (Diamant, Graphit) und je nach den durch die krystallographischen Axen bezeichneten Richtungen.

E. J. Chapman (1) hat eine Fortsetzung seines neuen Mineral-Mineralsystemes mitgetheilt (2). - Leymerie (3) hat ein Mineralsystem ausgearbeitet, welches er Exposition d'une méthode éclectique ou Wernerienne de mineralogie (l'histoire naturelle) nennt und womit die wenigstens in Frankreich durch die Chemie verdrängte wahre Mineralogie wieder in ihre Rechte eingesetzt werden soll. Indessen ist das neue System eher ein chemisches, als ein natürliches.

Gleich wie früher in Diamant (4), hat D. Brewster (5) Hohlieume jetzt auch in Bernstein kleine Hohlräume gefunden. Sie schlüsse in Mineralien. waren theilweise mit einer Flüssigkeit erfüllt, und am Rande der Bläschen zeigte sich der Bernstein gleich dem Diamant durch den Druck des eingeschlossenen Gases verdichtet und das Licht polarisirend. Die einem Hohlraum entnommene Flüssigkeit zeigte auf eine Glasplatte gestrichen Eiweissconsistenz und trocknete zu einer gelben durchsichtigen, in der Wärme orangeroth werdenden Masse ein. welche sich in stärkerer Hitze schwärzte und zuletzt ver-In einem andern Stücke Bernstein musste die Flüssigkeit leicht flüchtig sein, da sie in gelinder Wärme Luftbläschen gab. — In einem Topaskrystall zeigte sich ein Hohlraum mit beweglicher Luftblase und kleinen Kryställchen. — In Glimmer, Topas, Amethyst und Granat fand Brewster (6) Einschlüsse feiner, zum Theil eigenthümlich gebildeter und gelagerter Krystallisationen fremder Mineralien. Von besonderem Interesse sind kleine, den Theilungsrichtungen des Glimmers mit den Prismen oder Endflächen parallel liegende Turmalinplättchen von regelmässiger Gestalt, von denen die letzteren mit Hohlräumen in Verbin-

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] V, 175. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 853. — (3) Instit. 1853, 139; Compt. rend. XXXVI, 696. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 160. - (5) Phil. Mag. [4] V, 238 u. 235; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 368; Instit. 1853, 208; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, 605 u. 607. — (6) Phil. Mag. [4] V, 265.

dung stehen, aus denen eine die Kryställchen absetzende Mutterlauge mit großer Gewalt hervorgedrungen sein mußte, da sie die Glimmerblättchen hob und zur Bildung von Farbenringen Veranlassung gab.

Metalloïde.

Diamant.
(Carbon.)

Nach J. D. Dana (1) hat man Diamanten auch in den Goldbezirken in Australien gefunden. Von der Auffindung mehrerer schr großen Diamanten, darunter einer von 247% Karat am Bagagem in Minas Geraes, hat A. Damour (2) nach Briefen von Castelnau Nachricht gegeben, und ebenso (3) von dem Vorkommen des derben Diamants (Carbon der Steinschleifer) (4) im diamantführenden Sande in Bahia, wo man deren bis zu 2 Pfund Gewicht gefunden habe. Von dem unergiebigen Zustand der ehemals so reichen Diamantgruben bei Golkonda hat Walker (5) Nachricht gegeben. Einen Einschluße eines gelben Diamant-Octaëders in einem wasserhellen Diamantzwilling beschrieb A. Kenngott (6). Diamanten von besonderer Schönheit und eigenthümlicher Form beschrieb G. Rose (7).

Metalle. Gold. Nach einer Mittheilung von J. D. Dana (8) gaben 3 Proben Waschgold vom Rivière du Loup in Canada die neben I a, b, c stehenden Resultate. Gold aus Australien wurde analysirt von A. B. Northcote (9) (vgl. Nr. II) und von Kerl (10) (vgl. Nr. III).

	Spec. Gew.	Au	Ag	Fe	Cu	Bi	Summe
Ia	16,65	86,40	13,60	_	-		100,00
b	17,71	87,77	12,23	_	_		100,00
c	16,57	89,24	10,76	_	_		100,00
II	_	99,283	0,437	0,203	0,069	0,008	100,00
III	15,6	95,48	3,59	_	_	<u>-</u>	99,07

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 433. — (2) Instit. 1853, 159. — (8) Deselbst, 77; im Ausz. Jahrb. Miner. 1854, 73. — (4) Vgl. Jahresber. I. 1849, 715. — (5) Arch. ph. nat. XXII, 178, aus Madras Journal of Literature and Science XVI. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 182; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 710; Pharm. Centr. 1854, 571. — (7) Berl. Acad. Ber. 1853, 683; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 127; Pharm. Centr. 1854, 60; Instit. 1854, 145. — (8) Sill. Am. J. [2] XV, 448. — (9) Phil. Mag. [4] VI, 390; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 64. — (10) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 123; aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 3.

Auf einer Goldstufe von Vöröspatak in Siebenbürgen fand A. Kenngott (1) Goldkrystalle von der Form  $\infty O \infty$  oder  $\infty O \infty$ .  $\infty O$ n zugleich neben anderen von der Form 3 O 3 oder 3 O 3.  $\infty$  O.

In Platin aus Californien fand F. A. Genth (2) 90,24 pC. palladiumhaltiges Platin, 2,42 rhodiumhaltiges Iridium, 6,66 Eisen und 0,68 pC. Sisserskit (IrOs<sub>4</sub>). — Nach T. S. Hunt (3) kommt in den Goldseifen am Rivière du Loup und am Rivière des plantes in Canada sowohl Platin als auch Iridium-Osmium vor.

Nach K. Zerrenner (4) kommt Gediegen-Blei im Goldsande von Olahpian in Ungarn vor, gleichwie in dem vom Ural; am meisten aber im Goldsande von Velika bei Požega im südlichen Slavonien, worin man Körner bis zu <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Loth schwer gefunden hat.

J. G. Bornemann (5) hat ein neues, sehr interessantes, an dasjenige von Groß-Kamsdorf erinnerndes Vorkommen von tellurischem Eisen entdeckt. Er fand bei der Untersuchung der Keuperformation bei Mühlhausen in Thüringen in einem kurz zuvor entblößten Kohlenletten neben mehreren aus Schwefelkies bestehenden Knollen einen ähnlichen unregelmässig gestalteten, etwas eckigen Knollen von etwa 40 Grammen Gewicht, dessen äußere eisenschwarze, aus Magneteisen bestehende Kruste einen Kern von metallischem Eisen umschloss. Dieses Eisen ist sehr weich, geschmeidig, von heller, in's Silberweisse fallender Farbe, und enthält nach einer von L. Brückmann vorgenommenen Prüfung keine Spur von Nickel und Kobalt. Nach Bornemann finden sich durch die ganze Keuperformation, besonders aber in den bunten Thonen und Mergeln, zahlreiche Knollen von Rotheisenstein, welche nach seiner Ansicht in geneti001...

Platin.

Blei.

Bisen.

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 181. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 248; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 156; Pharm. Centr. 1853, 366. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 448, aus Logan's Report 120. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 462. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 145 u. 325; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 86; Zeitschr. des deutsch. geolog. Gesellsch. V, 12.

scher Beziehung zu dem gefundenen Eisen stehen. In einem derselben soll in der That vor mehreren Jahren von N. Gräger ein haselnussgroßer Einschluß von metallischem Eisen gefunden worden sein.

Telluride. Tellursilber. A. Kenngott (1) fand unter den im k. k. Hofmineralienkabinet befindlichen Exemplaren des Tellursilbers aus
Siebenbürgen zwei zwar nicht messbare, aber doch zur Bestimmung nach dem Ansehen hinreichend deutlich ausgebildete Krystalle. Sie gehören dem rhombischen System
an und sind Combinationen von zwei verticalen Prismen,
mit den drei Endflächen und drei Pyramiden, nebst einem
makrodiagonalen und einem brachydiagonalen Doma, wovon
das erstere die brachydiagonalen Polkanten der einen Pyramide, das letztere die makrodiagonalen Polkanten der
beiden andern Pyramiden gerade abstumpft.

Blättertellur.

Ph. Schönlein (2) analysirte unter Wöhler's Leitung das Blättertellur, wozu das Mineral vorher unter der Loupe sorgfältig von fremden Beimengungen, namentlich von Federerz befreit war. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

Pb Au Ag Cu . Te 8\*) Se Snmme 50,949 8,848 0,530 0,993 30,095 9,617 Spur 101,032
\*) Durch Glüben des Minerals in Wasserstoffgas bestimmt.

Andere Bestimmungen als PbO, SO<sub>3</sub> und aus dem Verlust gaben 10,591, 10,540 und 8,066 pC. Schwefel.

Da Blei und Gold fast allein schon hinreichen, um den Schwefel als PbS und AuS aufzunehmen, so nimmt Wöhler an, dass ein Theil des Schwefels in seiner Verbindung mit dem Blei und Gold durch Tellur ersetzt sei, während der andere Theil mit dem Rest des Tellurs zu Schwefeltellur, und zwar wahrscheinlich zu TeS, verbunden wäre, welches als Säure mit den Schwefelbasen verbunden ein Schwefelsalz von der Formel 3 (PbS, PbTe, AuTe), TeS,

Wien. Acad. Ber. XI, 20. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI,
 im Ausz. J. pr. Chem. LX, 166; Pharm. Centr. 1853, 767.

ilde, wobei vorausgesetzt ist, dass PbS, PbTe und AuTe omorph seien.

F. A. Genth (1) erhielt bei wiederholter Analyse des Totradymit. etradymits aus Davidson-County in Nord-Carolina dieselben esultate wie früher (2). Er glaubt, dass die Zusammentzung des Minerals durch die Formel Bi (Te, S), auszurücken sei.

> Ri Summe 33,837 5,270 Spur 100,458 61,351

In einer sorgfältigen, hauptsächlich nach den Winkel- Antimo igaben von Hausmann und Mohs durchgeführten Ver- Areenide. eichung hat A. Kenngott (3) nachgewiesen, dass das ntimonsilber gleiche Krystallform mit dem Kupferglanz ad Silberkupferglanz besitzt. Er sieht hierin den Beweis ifür, dass einerseits Kupfer und Silber und andrerseits chwefel und Antimon wie auch Arsenik für einander vicaren könnten, und zwar 2 Aeg. Schwefel für 1 Aeg. Antion oder Arsenik, gleichwie 2 Aeq. Kupfer für 1 Aeq. ilber und umgekehrt, nicht aber 1 Aeq. für 1 Aeq., wie ehrere Mineralogen annehmen, was er an einer Reihe iderer Mineralien weiter auszuführen suchte.

A. Kenngott (4) fand bei der Untersuchung des Arseiksilbers von Andreasberg, dass dasselbe nicht, wie Ramelsberg (5) nach der Constanz des Silbergehalts veruthete, eine wirkliche Mineralspecies, sondern in der hat, wie die meisten Mineralogen annehmen, ein mechaisches Gemenge von Lölingit, Antimonsilber nach der ormel AgSb, und Arsenikkies ist.

Unter Rammelsberg's (6) Leitung analysirte Kar- Speiskobalt. ted krystallisirten Speiskobalt von Schneeberg (Analyse I) nd Klauer krystallisirten Speiskobalt von Riechelsdorf

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 81; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 272. —

<sup>)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 833. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 568. —

<sup>)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 180; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 571. -

<sup>)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1849, 719. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 24 bis 226.

krystallisirten Speiskobalt von 4,374 spec. Gew., gleichfalls von Riechelsdorf, analysirte Rammelsberg selbst (III), und denselben Speiskobalt untersuchte auch Weber (IV).

	As	8	Co	Ni	Fe	Cu	Summe
I	74,80	0,85	3,79	12,86	7,33	_	99,63
П	68,73	<u> </u>	16,37	12,15	2,30	0,45	100,00
ш	60,42	2,11	10,80	25,87	0,80	_	100,00
IV	59,88	2,22	18,30	19,38	0,72	_	100,00

Bei Analyse III wurden Nickel und Kobalt mit Genauigkeit getrennt und der Arsenik aus dem Verlust bestimmt. Für den Speiskobalt von Schneeberg (Cloanthit) berechnete Rammelsberg, gleichwie für die von Bull (1) analysirten Varietäten, die Formel R<sub>3</sub>As<sub>4</sub> (= RAs + R<sub>2</sub>As<sub>3</sub>), und für die Speiskobalte von Riechelsdorf die Formel R<sub>4</sub>As<sub>3</sub>. Da Speiskobalt und Cloanthit bald die Formel RAs, bald R<sub>3</sub>As<sub>4</sub>, bald R<sub>4</sub>As<sub>3</sub> ergaben, so scheint es Rammelsberg (2), dass hier, gleichwie auch bei dem Arsenikeisen, eine polymere Isomorphie stattfinde, und demnach dem Speiskobalt und Cloanthit vielleicht die allgemeine Formel R<sub>m</sub>As<sub>n</sub> zukomme.

Arsenikkies (Danait).

A. Kenngott (3) gelangte bei der Messung eines gut spiegelnden Danaïtkrystalls von Franconia in Nordamerika zu demselben Resultate wie J. D. Dana (4), dass nämlich dieses Mineral eine in der Richtung der Brachydiagonale verlängerte Varietät des Arsenikkieses ist. Die Messung des Krystalls ergab  $\infty$  P = 112°33′,  $\check{P} \infty$  = 80°6′, ½  $\check{P} \infty$  = 118°16′, ½  $\check{P} \infty$  = 136°49′, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen, und  $\check{P} \infty$  = 121°20′, sowie 3  $\check{P} \infty$  = 148°28′ in dem basischen Hauptschnitt gemessen. An demselben Krystall befanden sich außerdem noch die Pyramiden 2 $\check{P}$ 2 und  $\check{P}$  m, deren Neigungswinkel aber nicht meßbar waren.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 835. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., S. VII. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 583; im Auss. Jahrb. Miner. 1853, 459. — (4) J. D. Dana's Syst. of Min., 3. edit., 428.

Freitag (1) analysirte Arsenikkies vom Melchiorstollen Arsenikkies bei Jauernick in Böhmen (I), C. v. Hauer (2) Arsenikkies von Mühlbach im Salzburgischen (II), und Ragsky (3) Arsenikkies von Haulowitz in Böhmen (III).

	8	Аs	Fe	Summe
1	21,14	41,91	36,95	100,00
II	21,36	45,00	33,52	99,88
Ш	19,30	47,40	33,10	99,80

Der Nickelarsenikglanz von Haueisen bei Lobenstein Nickelgab bei einer von Heidingsfeld (4) unter Rammelsberg's Leitung ausgeführten Analyse folgende Resultate:

S As Sb Ni Co Fe Cu Summe 18,96 46,12 0,33 33,04 0,60 1,81 0,11 100,97

Nach Rammelsberg kommt hiernach dem Mineral unzweifelhaft die Formel Ni<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>, oder NiS<sub>3</sub> + NiAs zu.

C. F. Rammelsberg (5) fand das Selenquecksilber selenide von Clausthal (6), nach Abzug von 2,5 pC. Eisenoxyd und sulfuride.

31,8 Quarz, aus 74,5 pC. Quecksilber und 25,5 Selen zusammengesetzt.

Bei einer unter Rammelsberg's Leitung von Wil-Kupferglans. czynsky (7) ausgeführten Analyse eines flachmuschligen Kupferglanzes aus Chili wurden 21,81 pC. Schwefel, 74,71 Kupfer und 3,33 Eisen erhalten. (Vgl. bei Antimonsilber, S. 777.)

Nach B. Osann (8) enthält die braune Zinkblende vom zinkblende. Oberharz 0,35 bis 0,58 pC. Cadmium.

Amelung (9) analysirte I. großblätterige haarbraune Blende von der Grube Willibald bei Ramsbeck, II. großblättrige und III. feinkörnige schwarzbraune Blende von

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 55. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 400. — (3) Daselbst, Nr. 4, 828. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 174. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 319; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 207; Pharm. Centr. 1853, 527; J. pr. Chem. LVIII, 507; Jahrb. Miner. 1853, 601; Phil. Mag. [4] VI, 272. — (6) Vgl. Jahresbericht f. 1852, 837. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 151. — (8) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 71, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 4. — (9) Verhandl. d. nat.-hist. Vereins d. preuß. Rheinl., X. Jahrg., 225.

Zinkblende der Grube Dörnberg bei Ramsbeck, IV. feine körnige dunkelbraune Blende von der Grube Adler bei Ramsbeck, V. dichte fast schwarze Blende von der Grube Bartenberg, VI. feinkörnige schwarzbraune Blende von der Grube Norbert bei Elpe, VII. großblättrige braune Blende vom tiefen Stollen der Grube Aurora, VIII. dichte dunkelbraune Blende von der Grube Juno bei Wiggeringshausen, und IX. feinkörnige tief dunkelbraune Blende von der Grube Gottesgabe bei Wülmeringshausen.

	8	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Summe
Ia	33,46	63,85	2,01	_	0,06	0,06	99,44
Ь	33,51	62,58	2.63	<u> </u>	0,10	0,07	98,89
П	33,73	62,35	4,33	0,06	Spur	Spur	100,47
III	33,85	58,02	8,13	<u> </u>	0,81	0,15	100,96
IVa	34,08	58.05	7,99	Spur	0,07	Spur	100,19
b	33,99	59,44	7,13	-	<u>.</u>	<u>-</u>	100,56
V	33,60	53,58	10,44	2.13	0,42	Spur	100,17
VI	32,26	61,07	6,69	0.34	Spur	0,14	100,50
VII	33,08	65,41	1,67	_	Spur	0,06	100,22
VIII	33,38	60,66	6,42	_	0.33	0.05	100,84
IX	33,38	58,18	8,22	Spur	0,13	0,06	99,97

Nach Karsten's Bestimmungen des Silbergehaltes auf trocknem Wege enthalten die Blenden Nr. III, V und VII 0,01, 0,17 und 0,01 pC. Silber.

Molybdänglans. Einen Molybdänglanz aus der Umgegend von Reading in Pennsylvanien fand C. M. Wheterill (1) wie folgt zusammengesetzt:

Schwefelkies und Speerkies.

A. Kenngott (2) beschrieb eine interessante Verwachsung von krystallisirtem Schwefelkies mit krystallisirtem Markasit. Dass bei ersterem, wie Malaguti und Durocher behaupteten, das spec. Gewicht sich mit der Krystallform ändere, ist nach Kenngott (3) unrichtig, denn 12 verschiedene krystallisirte Schwefelkiese gaben bei der Wägung nahe gleiches spec. Gewicht, nämlich zwischen 5,000 und 5,028, während Malaguti und Durocher das-

Sill. Am. J. [2] XV, 446, aus Transact. Am. Phil. Soc. X, 345.
 Wien. Acad. Ber. X, 293. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 392.

selbe für  $\infty$  O  $\infty$  = 4,402, für  $\infty$  O  $\infty$ .  $\frac{\text{m O n}}{2}$  = 4,601 Schwefelkies und für  $\frac{\text{m O n}}{2}$  = 4,973 bestimmten. — In einem Schwefelkies von Kearney Ore Bed, Gouverneur, St. Lawrence-County in New-York, fand C. N. Shepard (1) Nickel.

Die folgenden derben Schwefelkiese sind von Amelung (2) analysirt worden: I. von der Grube Woltenberg bei Brunskappel, II. von der Grube Kranich bei Elpe, III. von der Grube Ottilia bei Blüggelscheid, IV. von der Grube Toller Anschlag bei Brunskappel, V. von der Grube Harem bei Assinghausen, VI. von der Grube Grüne Rose bei Brunskappel, VII. von der Grube Grönebach bei Elpe, VIII. vom Neuen Ries bei Elpe, IX. von der Grube Luna bei Wülmeringhausen, und X. von der Grube Kossut bei Suttrop, alle in Westphalen.

	8	Fe	Mn	Cu	Co	As	Summe
ı	51,80	46,36	1,36	Spur	0,14	0,09	99,75
П	51,44	46,37	0,54	1,00	0,09	0,61	100,05
Ш	51,24	48,87	0,73	Spur	0,13	Spur	99,97
ΙV	49,67	45,25	1,30	0,06	0,03	2,77	99,08
V	49,91	45,87	2,34	0,03	0,03	0,68	98,86
VI	51,99	46,65	2,42	0,19	0,19	<del></del>	101,44
VII	51,01	46,98	1,23	Spur	0,17	Spur	99,39
VIII	47,64	44,98	4,13	2,06	0,29	Spur	99,10
IXa	52,88	46,39	Spur	0,27	0,18	0,46	100,18
b	52,47	48,71	Spur	0,14	0,14	0,21	101,67
X	53,86	45,89	0,55	0,05	_	0,12	100,47
nebst	Spuren von	Nickel bei	I. IV. V. V	И. VIII u.	IX.		

Bemerkenswerth ist der Kobalt- und Arsenikgehalt der meisten dieser Kiese. Der Kupfergehalt rührt von beigemengtem Kupferkies her.

Als Chiviatit bezeichnete C. Rammelsberg (3) ein Chiviatit. vor längerer Zeit von Brooke erhaltenes, mit Schwefelkies und Schwerspath verwachsenes Mineral, welches zu Chiviato in Peru gefunden sein soll. Es ist bleigrau, stark metallglänzend, blättrig-krystallinisch und nach drei in einer

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 444. — (2) Verhandl. d. nat.-hist. Ver. d. preuß. Rheinl., Jahrg. X, 222. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 320; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 81; Pharm. Centr. 1853, 499; J. pr. Chem. LVIII, 507; Instit. 1858, 292; Phil. Mag. [4] V, 457.

Chiviatit.

Zone liegenden Richtungen spaltbar, besonders aber nach einer breiten Fläche, gegen welche, nach annähernden Messungen von Miller, die beiden andern Spaltungsflächen unter 153 und 133° geneigt sind. Das spec. Gew. bestimmte Rammelsberg = 6,920. Vor dem Löthrohre verhält es sich gleich dem Nadelerz. Die Analyse gab folgende Resultate:

Pb Cu Fe Unlösk. Summe 18,00 60,95 16,73 2,42 1,02 Spur 0,59 99,71 Rammelsberg berechnete hieraus die Formel 2 (PbS, Cu<sub>2</sub>S) + 3 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und hob hervor, das hiernach das Mineral sich dem Nadelerze (= 3 (PbS,  $Cu_2S$ ) +  $Bi_2S_3$ ) und dem Kobellit (= 3 PbS + Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) nähere, so wie Klaproth's Kupferwismutherz von Wittichen, welches vielleicht  $2 \text{ Cu}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3 \text{ sei.}$ 

Carrolit.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten von beibrechendem Kupferkies sorgfältig gereinigten Carrolit (2) von 4,85 spec. Gewicht.

	8	Co	Cu	Ni	Fe	Summe
I	41,93	37,25	17,48	1,54	1,26	99,46
$\mathbf{II}$	40,94	38,21	17,79	1,54	1,55	100,03
Ш	40,99	37,65	19,18	1,54	1,40	100,76
Mittel	41,29	37,70	18,15	1,54	1,40	100,08
Mit Sp	iren von A	rsenik.				

Smith und Brush glauben das Mineral als einen Kobaltkies betrachten zu können, in welchem ein Theil des Kobalts durch Kupfer ersetzt wäre, und heben hervor, dass der Carrolit das einzige Mineral sei, welches die Isomorphie des Kupfers mit Kobalt darlege. Aus dem Mittel aus obigen Analysen ergiebt sich in der That, wenn man Co, Ni und Fe = Cu berechnet, das Verhältniss von Cu: S = 3:3,963 = 3:4, wie es die Formel RS + R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> voraussetzt; um jedoch die gedachte Isomorphie aus der Zusammensetzung des Carrolits abzuleiten, müßte zuvor auch dessen Krystallform bekannt sein.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 366; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 174; Pharm. Centr. 1854, 164. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 840.

Rammelsberg (1) hat Kenngott's (2) Vorschlag, m Zinnkies als eine Art zinnhaltigen Kupferkies und demmäss den von Rammelsberg im Zinnkies von Zinnald (und von Johnston im Zinnkies von Cornwall) gendenen beträchtlichen Zinkgehalt als unwesentlich zu strachten, einer näheren Prüfung unterzogen, indem er wohl die früher von ihm selbst und von Kudernatsch isgeführten Analysen in diesem Sinne berechnete, als ich den Zinnkies von Zinnwald wiederholt analysirte, woi das Mineral möglichst von beibrechender Zinkblende reinigt und besondere Sorgfalt auf die Bestimmung des :hwefels verwendet wurde. Nach Abzug von beigeengtem Bleiglanz gab die Analyse folgende Resultate:

Fe Zn 29.05 29,38

Die Berechnung ergab, dass das Zink nur zum kleinen Theil dem Zinnkies in Form von Zinkblende beigeengt sein kann, sondern vielmehr als Vertreter einer tsprechenden Quantität Eisen angenommen werden muß. ebrigens glaubt auch Rammelsberg, dass für den Zinnes, der nach Kenngott's Meinung vielleicht bei geuerer Untersuchung die Form und Theilbarkeit des Kupfereses zeigen dürfte, besser die der Spinellformel entspreende Formel RS + R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> anzunehmen sei, wobei RS = 1.8, FeS, ZnS, vielleicht auch SnS, und  $R_2S_3 = Sn_2S_3$ d Fe<sub>2</sub>S, sein könne. Dieselbe Formel finde sich beim apferkies und Kobaltnickelkies, während die ältere Foral des Zinnkieses allein dastehe.

J. Rossiwall (3) fand in der Braunkohle von Fohns- Schwefelrf in Steiermark eine weiche zusammenballbare gelbe Braunkohle. asse, whehe bei einer von C. v. Hauer ausgeführten

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXVIII, 603; im Ausz. Rammelsb. Handw., Suppl., 267; Pharm. Centr. 1853, 327; J. pr. Chem. LIX, 176. — Kenngott, min. Untersuchungen, EHeft, 41. — (3) Jahrb. d. k. k. log. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 109; im Ausz. J. pr. Chem. I, 190.

Analyse neben 22,03 pC. in Säuren unlöslicher Substanz 49,75 Arsenik, 26,47 Schwefel, 0,73 Eisen und 1 pC. Waser ergab. — Da sich die Aequivalente des gefundenen Arseniks und Schwefels = 1: 2,494 verhalten, so ist die Substanz ein Gemenge von nahe gleichen Mischungsgewichten Auripigment und Realgar, von welchem letzteren sich unter der Loupe deutlich kleine Körnchen zu erkennen gaben.

Zinkenit.

A. Kenngott (1) hat bei der Untersuchung der im K. K. Hof-Mineralien-Cabinet zu Wien befindlichen Zinkenite gefunden, dass dieses Mineral nicht dem hexagonalen, sondern, wie G. Rose (2) zuerst zeigte, dem rhombischen, oder vielleicht dem monoklinometrischen System angehört. Die scheinbar hexagonalen Combinationen  $\infty$  P 2. P sind indessen nicht, wie G. Rose glaubte, nach o P verwachsene Drillinge der rhombischen Combination  $\infty P. \infty \check{P} \infty. \check{P} \infty$ sondern Bündel eben solcher wiederholt verwachsener Drillinge, wobei die bekannte schilfartige Streifung von den einspringenden Winkeln herrührt. Dass der Zinkenit monoklinometrisch krystallisire, schliesst Kenngott daraus, daß er an den Krystallbündeln, wie auch an einem einfachen Krystall, die Flächen P on nur halbzählig fand. - Die Messung eines einfachen Krystalls gab für ∞ P, nahe mit Rose's Messungen übereinstimmend, 120° 34' im brachydiagonalen Hauptschnitt, und für  $\infty$  P:  $\infty$  P  $\infty$ , jedoch minder genau, 119° 30'.

Für den Zinkenit von Wolfsberg fand B. Kerl (3) folgende procentische Zusammensetzung:

8 Sb Pb Ag Fe Summe 21,22 43,98 30,84 0,12 1,45 97,61

Berthierit.

C. v. Hauer (4) fand in strahlig-faserigem halfnlgrauem Berthierit von der Grube Neue Hoffnung Gottes bei Frei-

v

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 557; im Ausz. Jahrb. Min. 1853, 459. — (2) Pogg. Ann. VII, '91. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 265, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 635.

berg in Sachsen 59,30 pC. Antimon, 10,16 Eisen und 30,53 Schwefel, wonach Kenngott die Formel 3 FeS + 4 SbS<sub>3</sub> berechnete.

R. Schneider (1) hat gefunden, das das seither Kupferwisfür Wismuthglanz gehaltene Mineral aus dem sächsischen Erzgebirge Kupferwismuthglanz ist, entsprechend dem Kupferantimonglanz von Wolfsberg am Harz. Für längsgestreifte hellgraue, in's Zinnweisse geneigte nadelförmige Krystalle aus dem Königlichen Mineralien-Cabinet in Berlin, welche als Wismuthglanz vom Tannenbaum im Schwarzenberger Revier bezeichnet waren, fand Schneider folgende Zusammensetzung:

uthglans.

Aus dem Mittel beider Analysen ergiebt sich das Aequivalentverhältnis von Cu : Bi : S = 1 : 0,506 : 1,992 =2:1:4, wie es die Formel Cu<sub>2</sub>S + BiS<sub>3</sub> voraussetzt.

Das derbe Fahlerz aus dem Rammelsberg bei Goslar Fahlers. hat B. Kerl (2) analysirt (vgl. I.). Ein mit dem Fahlerz verwandtes Mineral von der Mc. Mackin's mine, Cabarras-County, N.C., hat F. A. Genth (3) untersucht. letztere ist derb, zerbrechlich, von Härte 4,5, beinahe eisenschwarz, halbmetallisch glänzend, in dünnen Splittern mit kirschrother Farbe durchscheinend und von bräunlichrothem Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, giebt Antimon- und Zinkbeschlag unter Entwickelung von Arsenikdampf und schwefliger Säure. Mit Soda auf Kohle geschmolzen giebt es ein Korn von Kupfer und Silber. Die quantitative Analyse gab die neben II stehenden Resultate, woraus Anth die Formel 5 RS + 2 (As, Sb), S<sub>3</sub> ableitete.

8b Cu Zn Fe Summe Ag Αs 0,67 25,82 37,95 2,52 2,24 97,98 28,78 II 25,48 11,55 100,00 17,76 10,53 30,73 2,53 1,42

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 166. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 109, sus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 83; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 273.

Genth hält das Mineral für neu, stellt dasselbe aber Fahlers. vorläufig zum Fahlerz, bis der Besitz größerer Quantitäten wiederholte Untersuchungen ermöglicht.

Polybasit.

Bei der Analyse des krystallisirten Polybasits aus Cornwall erhielt Joy (1) folgende Resultate:

Re Summe 15,87 3,41 5,46 72,01 3,36 0.84 100,45

Spr8dglasers.

B. Kerl (2) erhielt bei der Analyse des krystallisirten Sprödglaserzes von der Grube Andreaskreuz zu Andreasberg folgende Resultate:

> Ag Fe Summe 16,51 15,79 68,38 0,14 100,82

Rothgültig-

A. Kenngott (3) hat eine interessante Einschachtelung eines Skalenoëders von Rothgültigerz in ein hexagonales Prisma desselben Erzes beschrieben (wie deren auch an Kalkspath von Andreasberg beobachtet sind). Skalenoëder steht in dem Prisma so, dass die Hauptschnitte beider Formen žusammenfallen.

Voltsin.

Auf dem Geistergang der Eliaszeche zu Joachimsthal hat J. F. Vogl (4) Voltzin entdeckt. Er erscheint dort ähnlich wie zu Pont-Gibaud neben Glaserz und Rothgülden auf Drusen in Zinkblende und Bleiglanz in Form von strohgelben, grünlichweißen bis braunrothen, halbdurchsichtigen diamantartig glänzenden Halbkugeln und stalaktitischen Ueberzügen, von Härte 3,5 und von 3,5 bis 3,8 spec. Gewicht. Bei einer von J. Lindacker ausgeführten Analyse wurden 69,08 pC. Zink und 27,47 Schwefel erhalten, was zu der Formel 4 ZnS + ZnO führt.

Oxyde. Kupferblüthe kupferers.

A. Kenngott (5) hat sich bei wiederholter Untersuchung der Kupferblüthe überzeugt, dass dieselbe weder und Roth dem hexagonalen, noch, wie G. Rose glaubt (6), dem regel-

<sup>(1)</sup> Joy, miscellan. chim. researches, Göttingen 1853, S. 21; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 194. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 228, aus d. berg- und hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 609. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 220. — (5) Wien. Acad Ber. XI, 757. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 846.

Essigen System, sondern, wie er selbst schon früher fand (1), Kupferblüthe m rhombischen, oder vielleicht dem monoklinometrischen kupferers. stem angehört. An allen Handstücken von Rheinbreitch aus dem K. K. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien sind e feinen Nädelchen rechtwinklige vierseitige Prismen. ren beiderlei Flächenpaare sich unter einander durch rschieden starken Glanz bestimmt unterscheiden. nzelnen derselben fand er auch die an der Kupferblüthe n Nischnei Tagilsk beobachteten Prismenflächen wieder. ie von G. Rose beschriebenen Verzerrungen am Rothipfererz aus Sibirien hat auch Kenngott gefunden; die inen Nadeln desselben sind jedoch auch nach Farbe und berflächenbeschaffenheit von denen der Kupferblüthe verhieden. Kenngott behauptet demnach fortwährend die imorphie des Kupferoxyduls, vorausgesetzt, dass apferblüthe überhaupt Kupferoxydul sei.

An einem sehr gut spiegelnden Rutilkrystall aus Braien fand N. v. Kokscharow (2) unter Anwendung von rei Fernröhren P in allen 4 oberen Polkanten = 123°7'30", onach der Rutil bestimmt dem tetragonalen System anhört, was von einigen Mineralogen wegen kleiner Abzichungen bezweifelt wurde. Aus diesem Winkel berechte Kokscharow die Mittelkante von P = 84° 40′ 2" id die Axe = 0.64418. Bei der Messung mehrerer Kryalle aus der Nikolajew'schen Goldseife am Ural, wobei nur in Fernrohr angewandt wurde, fand Kokscharow die Polinte von  $P = 123^{\circ}8'0''$ , diejenige von  $P \infty = 134^{\circ}57'45''$ , e Neigung von P $\infty$ : P $\infty$  im Poleck = 114°25'37" und e Neigung von 3 P ¾ zu P ∞ = 138° 16′ 20″, zu P = 4º0'0" thid zu 3 P ∦ über die Polkante von P ∞ geessen = 51°29'45". - An diesen Krystallen fand Kok-:harow auch die bisher nicht beobachtete Pyramide P 3.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 727. — (2) N. v. Kokscharow, terialien zur Mineralogie Rufslands, St. Petersburg 1853, 50, aus d. rhandl. d. k. k. miner. Gesellschaft, 1852 bis 1853, besonders abgetekt; im Auss. Pogg. Ann. XCl, 154; Instit. 1854, 111.

Rutil.

Anatas.

An einem kleinen braunen Anatas von der Form P, P (bisher noch nicht beobachtet),  $P \infty$ ,  $3 P \infty$ , 0 P aus der Atljansker Goldseife fand N. v. Kokscharow (1) die Polkanten von  $P = 97^{\circ}50'$ , die von  $P = 152^{\circ}22'$ ,  $P \infty = 58^{\circ}45'$  über dem Poleck und  $P : P \infty = 138^{\circ}56'$ .

Bisenglans.

In seiner sehr werthvollen, von vortrefflichen Zeichnungen begleiteten Zusammenstellung der in Russland vorkommenden Mineralien hat N. v. Kokscharow (2) neben der Beschreibung der in Rufsland am Eisenglanz vorkommenden Formen und Combinationen derselben auch einige neue, mit gewohnter Schärfe an Krystallen aus Rufsland, Elba und vom Vesuv ausgeführte Messungen mitgetheilt. russischen Krystallen beobachteten Formen sind: + R (in den Goldseifen der Polewsky'schen Grube auch in Durchkreuzungszwillingen mit parallelen Hauptaxen), - 1/2 R,  $+ \frac{1}{4} R_1 + \frac{1}{16} R_1 R_2 + \frac{1}{8} P_2 + \frac{1}{8} R_3 R_3 + \frac{2}{8} R_3 R_3 R_3 R_4 = 0$  and 0 R. Die Messung ergab für R die Polkanten = 86°0'0" und die Mittelkanten = 93°59'32" (Vesuv), für R:0 R 122°24" (Vesuv), für 1/3 P 2 die Polkanten = 12800'26" und die Mittelkanten = 122°24'30" (Elba), für 1/2 R3 die stumpferen Polkanten = 155°47'50" und die schärferen Polkanten = 130°24'45" (Ural) (3), und für 3/8 R3 die Neigung gegen  $\frac{4}{3}$  P 2 = 170°15′ bis 20′ und die gegen + R  $= 163^{\circ} 38' \text{ bis } 40' \text{ (Elba)}.$ 

Nach Forster und Whitney (4) kommt am Obersee Eisenglanz im Gemenge mit Magneteisen vor. In einem derben Handstück fanden sich 68,07 Eisen, 29,46 Sauerstoff und 2,89 Unlösliches; in einem blättrigen Handstück 69,09 Eisen, 29,09 Sauerstoff und 1,64 Unlösliches, und in einer feinkörnigen Varietät 70,22 Eisen, 29,53 Sauerstoff und 0,20 Unlösliches.

<sup>(1)</sup> N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 44. — (2) N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 3. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 761. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 444, aus Forster and Whitney, Report on the Lake Superior Land-District, II, 50 bis 77.

Nach Kokscharow (1) sind die größeren Ilmenit- Titanciaen krystalle stets krummflächig und auch die kleinsten Krystalle sind nie vollkommen ebenflächig und zu genauen Messungen brauchbar. An den besten Kryställchen aus der Mineraliensammlung von P. A. Kotschubey in Petersburg bestimmte er R = 86° 0' in den Polkanten und 94° 0' in den Mittelkanten, R: 0 R = 122° 10' bis 25' und  $-2 R: 0 R = 107^{\circ} 24'$  bis 36'. – Es kommen vor die Formen + R,  $-\frac{1}{2}$  R,  $+\frac{1}{4}$  R, -2 R,  $+\frac{1}{2}$  ( $\frac{4}{2}$  P 2),  $-\frac{1}{3}$  ( $\frac{4}{3}$  P 2),  $\infty$  P 2 und 0 R.

An Korundkrystallen aus der Gegend des Dorfes Selaninka nördlich von Slatoust hat Kokscharow (2) eine bisher nicht bekannte hexagonale Pyramide zweiter Ordnung gefunden, deren Neigung gegen 0 R er = 94° 35' und gegen ½ P 2 = 155°45', jedoch nur annähernd bestimmte, und welche demnach 9 P 2 ist. Sie erscheint in den Combinationen mit andern Formen, von welchen nach Kokscharow am russischen Korund noch + R, 4 P 2,  $\infty$  P 2 und 0 R vorkommen, theils untergeordnet, theils vorherrschend. - An einem Krystall aus China bestimmte Kokscharow die Neigung von R: 0 R = 122° 25'.

A. Kenngott (3) beschrieb eine dem Erbsenstein Quark (Fonorstein). entsprechende kugelige Bildung von Quarz, desgleichen eine eigenthümliche gestörte Krystallbildung desselben (4). Wegen Feuerstein vgl. auch bei Opal, S. 790.

Nach A. Kenngott (5) ist der Beckit (6) von Paynton in Devonshire nichts als eine verkieselte Koralle.

A. Kenngott (7) hat das octaëdrische Antimon-Oxyd (8) (Senarmontit), schon ehe das Vorkommen zu Ain el Bebbouch bekannt war, auf schwarzem Grauwacken-

(Senar-

<sup>(1)</sup> N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 17. -(2) Ebendaselbst, 24. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 605; XI, 294 u. 387. - (4) Daselbst XI, 756. - (5) Wien. Acad. Ber. X, 292. -(6) Dufrénoy, Traité de min. III, 750. — (7) Wien. Acad. Ber. IX, 587. - (8) Vgl. Jahresber. f. 1851, 762.

schiefer von Perneck bei Bösing in Ungarn gefunden, in Begleitung von rhombischem Antumonoxyd (Antimonblüthe), Arsenikblüthe und Roth-Spiessglanzerz. Die wasserhellen glasartigen glänzenden Krystalle sind vollkommen spaltbar nach O, auf den Spaltungsflächen etwas perlmutterglänzend, haben die Härte fast = 2, und sind so glattflächig, das ihre Winkel auf dem Reflexionsgoniometer gemessen werden konnten.

Wasserhaltige Oxyde. Opal. C. v. Hauer (1) fand in milchweißem Opal von Kaschau in Ungarn 92,16 pC. Kieselsäure, 3,22 kohlens. Eisenoxydul, 0,50 kohlens. Kalk und 4,31 pC. Wasser; J. L. Smith (2) in einem Opal aus der Nähe von Harmanjick in Kleinasien 92,00 pC. Kieselsäure, 3,00 Magnesia und 4,15 pC. Wasser. Hinsichtlich des weißen porösen Kieselabsatzes aus den heißen vulkanischen Quellen von Taupo in Neuseeland vergl. S. 719.

Die Darstellung krystallisirter, aber dennoch in Kalilauge löslicher Kieselsäure (vgl. S. 350) gab Fremy (3) Veranlassung, auch die natürlich vorkommenden Varietäten der Kieselsäure in dieser Hinsicht, sowie auf ihren Wassergehalt zu prüfen. Da er fand, dass Feuerstein, den er zum Quarz zählt, leichter von Kalilauge angegriffen wird, als Chalcedon, so nimmt er darin, wie es scheint nicht genau mit den von Fuchs erhaltenen Resultaten bekannt, eine besondere Art von Kieselsäure an, welcher die Fähigkeit zukomme, gleich der glasigen arsenigen Säure allmählig krystallinisch zu werden und so die weisse Rinde zu bilden, die man oft an Feuerstein findet. Der Hyalith ist nach seiner Ansicht wasserfreie amorphe Kieselsäure, und der Opal Kieselsäurehydrat, aber von nicht constanter Zusammensetzung, da 12 von ihm untersuchte Varietäten von 3,6 pC. bis zu 13,8 pC. Wasser beim Glühen gaben.

Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 397.
 Sill. Am. J. [2] XV, 485. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 327.

Brucit von Texas wurde analysirt von J. L. Smith und G. J. Brush (1) (Analyse I und II), sowie schon früher von H. Wurtz (2) (Analyse III). Der letztere analysirte auch den Nemalit (Analyse IV und V), und fand gleich Whitney und Rammelsberg (3), dass dieses Mineral Brucit ist, in welchem ein Theil der Magnesia durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Brucit. (Nemalit.)

	MgO	FeO	MnO	CO,	но	Summe
I	66,30	0,50	Spur	1,27	81,98	100,00
II	66,25	1,0	1,00		32,75	100,00
ш	69,11	0,47	_	_	80,42	100,00
ΙV	66,05	5,68	_		30,18	101,81
V	66,11	5,72	_	_	_	<u> </u>

Im Hydrargillit von Villa Rica in Brasilien fand C. v. Hydrargillit. Hauer (4) 64,35 pC. Thonerde und 35,65 pC. Wasser, nebst Spuren von Phosphorsäure (5). Nach A. Kenngott (6) ist der Felsöbanyt identisch mit dem Hydrargyllit.

J. L. Smith und G. J. Brush (7) analysirten zwei sorgfältig gewählte Proben Gibbsit vom Originalfundort bei Richmond.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen, das, wie schon B. Silliman d. j. gezeigt, der reine Gibbsit gar keine Phosphorsäure enthält, von welcher Hermann bekanntlich bis zu 37 pC. in den von ihm analysirten, offenbar unreinen Handstücken fand (8).

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 214; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 166; Pharm. Centr. 1853, 361. — (2) Dana's System of Miner., 3. edit., 682; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 171. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 733; f. 1850, 707. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 897. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 707. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 294. — (7) Sill. Am. J. [2] XVI, 51; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 281; Pharm. Centr. 1853, 823. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216; f. 1849, 775; f. 1851, 768.

Diaspor.

7

A. Damour (1) analysirte Diaspor von 3,464 spec. Gew. aus diamantführendem Sande von Bahia.

Al,O, Fe,O, SiO, HO Summe 84,02 0,68 0,43 14,59 99,72

In den im k. k. Hofmineraliencabinet zu Wien befindlichen Handstücken des blätterigen Diaspors vom Ural hat A. Kenngott (2) gut messbare Krystallblättchen gefunden. Sie haben im Wesentlichen gleiche Krystallform mit dem Diaspor von andern Fundorten, und stellen Combinationen der stark vorherrschenden Fläche  $\infty$  P  $\infty$  mit  $\infty$  P, einem neuen Prisma of P 10 und einem gleichfalls neuen Doma % P ∞ dar. Für ∞ P fand Kenngott 129°32', für ∞ P 10 23°16' und für % P ∞ 111°44', alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Nach einer von Kenngott mitgetheilten Zusammenstellung der von Hauy, Phillips, Haidinger, Marignac (3) und Dufrénoy (4) erhaltenen Resultate kommen außer den obigen Formen am Diaspor überhaupt noch vor die Formen: P, 2  $\buildrel P$  2, 9  $\buildrel P$  9,  $\infty$   $\buildrel P$  5/3,  $\infty$   $\buildrel P$  2,  $\infty$   $\buildrel P$  3,  $\infty$   $\buildrel P$  4, 2  $\buildrel P$   $\buildrel N$ und 0 P, auf eine von Haidinger beobachtete Pyramide als Grundgestalt bezogen mit Winkeln von 151° 54' im brachydiagonalen Hauptschnitt, 117° 24' im makrodiagonalen Hauptschnitt und 69° 58' im basischen Schnitt, woraus sich das Verhältniss der Axe zur Makrodiagonale und Brachvdiagonale = 0.296 : 1 : 0.467 ergiebt.

Nadeleisenstein. Die Isomorphie des Diaspors mit dem Nadeleisenstein, an welchem Kenngott (5) das bisher nicht beobachtete Prisma  $\infty$  P 4 fand, hat derselbe näher nachgewiesen.

Lepidokrokit. Im Lepidokrokit von Siegen fand Rammelsberg (6) 85,53 pC. Eisenoxyd und 2,27 pC. Manganoxyd auf 12,20 pC. Wasser, und glaubt, dass das Mineral eine Verbindung oder vielleicht nur ein Gemenge der beiden Hydrate Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

Instit. 1858, 77; im Ausz. Jahrb. Miner. 1858, 598. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 610. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1164. —
 Vgl. Jahresber. f. 1850, 708; f. 1851, 763. — (5) Wien. Acad. Ber. IX, 618. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 78.

HO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 HO sei, da sich das Sauerstoffverhältnis von HO: R2O3 sowohl aus obiger Analyse, als auch aus denen von Kobell und Schnabel nicht = 1:3, sondern = 1 : 2,43 bis 2,62 ergiebt.

A. Müller (1) hat in einem sehr kleinkörnigen Bohn- Braunelsenerz, welches auf einem Lager bei Eschwege vorkommt, Vanadin gefunden. Die Analyse abgesiebter gewaschener Körner ergab folgende Zusammensetzung:

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CaO MgO MnO KO HO SiO<sub>5</sub> PO<sub>5</sub> AsO<sub>5</sub> VO<sub>5</sub> Summe 67,8 8,5 2,8 0,8 0,7 0,8 10,8 7,9 2,8 0,1 0,1 101,6 nebet Spuren von Chrom, Molybdan und Kupfer.

Hinsichtlich des daraus dargestellten Eisens vgl. S. 720 f.

Ein dichter, zum Theil geradstänglicher Psilomelan von Elgersburg gab bei der Untersuchung in Rammelsberg's (2) Laboratorium folgende Resultate:

MnO BaO KO SiO. 0 Summe 76,08 15,36 4,16 3,71 0,83 100,14

Bei der approximativen Analyse eines zum Theil in Octaëdern und Rautendodecaëdern krystallisirten Magneteisensandes von 4,43 spec. Gew. vom Val del Bove am Aetna erhielt Sartorius von Waltershausen (3) 92,19 pC. Eisenoxyd und 12,37 pC. Titansäure.

Das von Breithaupt als Schwer-Uranerz bezeichnete Uranpechera. Uranpecherz von Przibram in Böhmen ist von C. v. Hauer (4) analysirt worden. Die hierzu verwendete Probe war zwar von feinen weißgrauen Blättchen durchzogen, welche Schwefel, Blei und Antimon enthielten, im Uebrigen aber homogen. Das von Breithaupt = 8,026 bestimmte spec. Gew. fand Hauer nur = 7,746 bis 7,791. Die Härte bestimmte Kenngott = 5,5 bis 6, während er die Härte des leichteren Erzes von Joachimsthal nur = 4,5 bis 5,5 fand. Er sieht in diesen Abweichungen eine Bestätigung seiner

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 68. - (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 196. - (3) Sartorius von Waltershausen, über die vulk. Gest. in Sicilien u. Island, Göttingen 1858, 120. - (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 391; Pharm. Centr. 1854, 334.

Psilomelan.

uranpecherz Ansicht, dass bei Verbindungen isomorpher Substanzen dem größeren Gewicht eine größere Härte entspreche (1). Beim Glühen an der Luft nahm das Mineral um 1,42 pC. an Gewicht zu und wurde schwer löslich in Säuren.

Bei einem späteren Versuch bestimmte Hauer (2) mittelst einer Lösung von übermangans. Kali das Verhältnis des Uranoxyduls zum Uranoxyd = 1:3.

Pleonast.

In Pleonast aus den Gruben bei Tunaberg fand A. Erdmann (3) 62,95 pC. Thonerde, 23,46 Eisenoxydul und 13,03 Magnesia nebst Spuren von Manganoxydul.

Wasserfreie Silicate mit Basen R:Og. Staurolith.

Am Staurolith vom St. Gotthard fand E. J. Chapman (4) die Neigung von  $\infty$  P:  $\infty$  P  $\infty$  = 115° 44′, woraus sich für  $\infty$  P im brachydiagonalen Hauptschnitt der Winkel von 128° 32′ ergiebt, wie denselben bis auf einen Unterschied von 10′ auch Kenngott (5) bestimmte. Chapman glaubt, dass dieser Winkel am Staurolith je nach dessen Gehalt an Eisenoxyd oder Thonerde zwischen 128° 30′ und 129° 30′ variire.

Andalusit.

A. Damour (6) analysirte brasilianischen Andalusit von seltener Reinheit. Derselbe stellte grünlichem Turmalin ähnliche rundliche durchsichtige Körner dar, worunter sich auch Krystall-Bruchstücke von der Form  $\infty P . \infty \Breve{P} \infty . 0$  P befanden, welche sehr deutlichen Trichroïsmus zeigten, nämlich in der Richtung der Brachydiagonale olivengrün, in der Richtung der Makrodiagonale blätsgrün und in der Richtung der Hauptaxe hyazinthroth. Kleine Bruchstücke erschienen gleichförmig rosenroth. Die Analyse gab folgende Resultate :

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 827. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 186. — (3) Jahrb. Miner. 1853, 705 und Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 226, aus A. Erdmann, miner. u. geolog. Beschreibung der Gegend von Tunaberg, Stockholm, 1849. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 115. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 735. — (6) Ann. min. [5] V, 53; J. pr. Chem. LXII, 234.

	SiO,	Al,O,	Fe <sub>i</sub> O <sub>3</sub>	Summe	Andalneit.
I	36,75	61,15	1,54	99,44	
II	87,32	61,74	0,81	99,87	

Aus dem Mittel dieser Analysen ergiebt sich das Sauerstoffverhältnis von R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> = 9:6,13, also genau wie es die Formel 3 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>3</sub> voraussetzt.

Nachdem G. J. Brush (1) schon früher in dem von Disthes. Silliman d. j. als Monrolit bezeichneten Mineral nur 1 pC. Wasser gefunden und J. D. Dana dasselbe gleich dem Wörthit als eine Varietät des Disthen's aufführte, hat Brush jetzt in Gemeinschaft mit J. L. Smith (2) gezeigt, das Mineral in der That nichts anderes ist als Disthen, welchem feine Quarzblättchen beigemengt sind. Sorgfältig hiervon gereinigte Proben gaben hei der Analyse (I und II) folgende Resultate:

	SiO,	Al,O,	Fe,O,	Glühverlust	Summe
I	87,20	59,02	2,08	1,03	99,33
п	87,08	61	1,90	0,85	99,78
Ш	87,60	60,40	1,60	<u>-</u>	99,60

Ein sehr schöner weißer Disthen ergab bei der gleichfalls von Brush und Smith (3) ausgeführten Analyse die neben III stehende Zusammensetzung. Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnis von R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> = 1:0,6943, welches genau der Formel 3 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>3</sub> entspricht.

Zirkon.

Nach A. Kenngott (4) krystallisirt der Bamlit in rhomboidischen Prismen, deren scharfe Kanten schwach abgestumpft und deren Flächen eine verticale Streifung zeigen sowie eine stärkere, fast horizontale, welche wahrvon einem die Hauptaxe schief schneidenden By wintrehgang herrührt. Das Mineral ist in dünnen Fasern durchsichtig, blassgrünlich und hat die Härte 5.

N. J. Berlin (5) analysirte braunen Zirkon von 4,2 spec. Gew. aus der Nähe von Brevig (I), und C.

(1) Dana's Syst. of Min., 3. edit., 317. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 49; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 280; Pharm. Centr. 1853, 822. -(3) Sill. Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 177; Pharm. Centr. 1854, 166. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 288. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 162; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 269.

M. Wetherill (1) desgleichen von 4,595 spec. Gew. aus der Umgegend von Reading in Pennsylvanien (II).

ZrO SiO, Fe,O, HO Summe 1 83,43 65,97 \*) 0,70 100,10 II 84,07 63,50 2.02 0,50 100,09 · \*) verunreinigt durch Eisenoxyd.

Wollastonit.

Nach J. D. Dana (2) zeigt sich der Wollastonit als isomorph mit dem Pyroxen, wenn man die Klinodiagonale des ersteren als Hauptaxe und die von Brooke und Miller mit e und e' bezeichneten Flächen als  $\infty$  P annimmt.

Augit und Salit. (Hudsonit.)

W. Sartorius von Waltershausen (3) analysirte schwarzen krystallisirten Augit von 2,886 spec. Gew. (I) aus dem Tuff des Monte Rosso bei Nicolosi am Aetna, dunkelgrünen Augit (II) von 3,228 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna, hell lauchgrünen Augit (III) von 3,204 spec. Gew. von demselben Fundorte, und schwarzgrünen Augit (IV) von Selfjall in Island; Breidenstein (4) Augit von 2,938 spec. Gew. (V) von Schima und einen bereits veränderten Augit (VI) von 2,90 spec. Gew. aus dem Laacher See; G. Bisch of (5) Augit von demselben Fundort (VII); Frölich (6) braunen Salit (VIII) von Fürstenberg bei Schwarzenberg; Ch. Sainte-Claire Deville (7) Augit von Teneriffa (IX), und J. L. Smith und G. J. Brush (8) den von Beck als Hudsonit (9) bezeichneten schwarzen Augit (X und XI). K. C. v. Leonhard (10) machte Mittheilungen über künstlichen Augit und stellte die hierauf Bezug habenden früheren tungen zusammen.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 448, aus Transact. Am. Phil. Soc. X, 346.

— (2) Sill. Am. J. [2] XV, 449. — (3) Ueber d. vulk. Gest. (vgl. S. 798), 107.

— (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 60. — (5) G. Biśchofs Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1420; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 60. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 62. — (7) Daselbst, 5. Suppl., 60 u. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. V, 688, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Étud. géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848.

— (8) Sill. Am. J. [2] XVI, 369; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 175; Pharm. Centr. 1854, 165. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1850, 712. — (10) Jahrb. Min. 1858, 641.

```
Glüh-
                                                                             Augit und
               Al,O,
      SiO,
                      FeO
                             MnO
                                     CaO
                                           MgO
                                                   NaO KO
                                                                               Balit.
                                                              verl.
                                                                    Summe
                                                                             (Hudsonit.)
  I *) 47,63
                6,73
                      11,39
                              0,21
                                    20,87
                                           12,89
                                                               0,28
                                                                     100,00
                5,22
 11
       49,68
                      10,74
                                     18,44
                                           14,73
                                                               0,51
                                                                      99,30
Ш
       51,69
                4,38
                       4,24
                                    18,02
                                            21,10
                                                              0,49
                                                                      99,92
IV
       49,87
                6,04
                       5,92
                                    21,99
                                           16,16
                                                                      99,98
 V
                3,38
                       6,30
                              2,63
                                    23,54
                                           12,82
       51,12
                                                                      99,79
 VI
                                                                      99,01
       50,03
                3,72
                        8,78
                              0,15
                                     22,85
                                            13,48
VII
                                     21,73
                                                   0,38
                                                        0,98
       50,83
                2,16
                       13,50
                              7,56
                                             3,42
                                                                     100,56
                      21,93
VIII
                5,47
                                                               1,88
       48,52
                              7,14
                                    13,43
                                             1,26
                                                                      99,63
IX
       48.05
                4,18
                      23,41
                                     14,96
                                             9,40
                                                                     100,00
 X
       39,30
                9.78
                      30,40
                              0,67
                                    10,39
                                             2,98
                                                  1,66 2,48 1,95
                                                                      99,61
       38,58
                      30,57
 ΧI
             11,05
                              0,52
                                   10,32
                                             3,02
                                                     4,16
                                                               1,95
                                                                     100,17
     ") Mittel aus drei Analysen.
```

Der bereits von Hermann (1) so wie von Ram- Rhodonik. melsberg (2) analysirte Fowlerit von Sterling in New-Jersev ist auch von W. Camac (3) analysirt worden: FeO CaO MgO MnO ZnO Al,O, KO Summe 44,50 25,37 11,00 4,15 9,66 5,27 0,67 0,60 101,22 Camac nimmt an, dass Kali und Thonerde als Feldspath dem Mineral beigemengt gewesen seien.

Th. Garrett (4) analysirte breitblätterigen Bronzit (I) Bronnit. aus dem Serpentin von Texas, und Kjerulf (5) unter G. Bisch of's Leitung die durchsichtigen grünen, im reflectirten Lichte öfters blau erscheinenden Körner (IIa, b) aus einer Olivinkugel aus dem Dreiser Weiher in der Eifel.

```
Glüh-
               Al,O, Cr,O,
                               FeO
                                       MnO
                                               CaO
                                                       MgO
      8iO,
                                                               verl. Summe
      55,45
                1,12
                                9,60
                                        0,98
                                                       31,83
                                                                       98,98
                4,21
                        1.07
                                                4,83
II a
      55,75
                                5,72
                                                       25,97
                                                                0,42
                                                                       97,97
      58,78 °) 3,84
                        1.03
                                5.18
                                               3,87
                                                       26,88
                                                               0,42
                                                                      100,00
       *) aus dem Verlust bestimmt.
```

G. Bisch of verglich die grünen Körner mit dem Bronzit von der Seefeldalpe in Tyrol, und hebt es als bemerkenswerth hervor, dass Berzelius in Meteorsteinen ebenfalls ein augitisches Mineral neben Olivin fand.

A. Kenngott (6) fand am Aegyrin vom Langesund- Aegyrin. Fjord bei Brevig übereinstimmend mit Breithaupt (7)

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1849, 738. — (2) Jahresber. f. 1852, 854.

<sup>- (8)</sup> Sill. Am. J. [2] XIV, 418; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 343. - (4) Sill. Am. J. [2] XV, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 362. -

<sup>(5)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1495. -

<sup>(6)</sup> Wien, Acad. Ber. X, 614. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1850, 712.

 $\infty$  P = 92° 30′ bis 93° 15′ und  $\infty$  P : ( $\infty$  P  $\infty$ ) = 133° bis 133° 30′. Deutliche Spaltbarkeit fand er nur nach  $\infty$  P.

Hornbiende (Cummingtonit und wasserhaltiger Anthophyllit). W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte schön schwarze krystallisirte Hornblende von 2,893 spec. Gew. (I) und eine andere Varietät derselben (II) aus der Fiumara von Mascali am Aetna, so wie Bruchstücke eines fast fußgroßen Krystalls von 3,234 spec. Gew. vom Rande des Zoccolaro im Val del Bove am Aetna (III).

I	SiO, 43,83	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9,26	FeO 21.79	MnO —	CaO 12,05	MgO 11,69	HO 0.83	Summe 99,45	
II	39,74	15,29	14,39	1,06	12,99	13,01	1,01	97,49 *)	
Ш	40,90	13,68	17,47	Spur	13,44	13,19	0,85	99,53	
*) Der Verlust wahrscheinlich von nicht näher nachgewiesenen Alkalien herrührend.									

Nach J. L. Smith und G. J. Brush (2) sind Dewey's (3) Cummingtonit und Thomson's (4) wasserhaltiger Anthophyllit Varietäten von Hornblende. Originalhandstücke von beiden gaben bei der Analyse, der erstere die neben Ia und b, der letztere die neben II a und b

stehenden Resultate:

	SiO,	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeO	MnO	MgO	NaO	но	Summe
Ia	50,09	0,95	32,07	1,50	10,29	0,75	3,04	99,69
ь	50,74	0,89	33,14	1,77	10,31	0,54	3,04	100,48
IIa	58,20	Spur	8,46	_	28,96	0,88	2,26	98,76
b	58,47	Spur	9,06	_	29,71	0,88	2,26	100,38
nebst	Souren	von Kalk is	n I and won	Kali in	I and II.			-

Olivin.

W. Sartorius von Waltershausen (5) analysirte einen gelblich-grünen krystallisirten Olivin (Ia, b) von 3,334 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna; A. Erdmann (6) einen sehr eisenreichen Olivin, welcher als wesentlicher Gemengtheil im Eulysit bei Tunab kommt (II); Ch. Sainte-Claire Deville (12, 12) Olivin von 3,38 spec. Gew. aus doleritischer Lava von der

<sup>(1)</sup> W. S. v. Waltershausen, über die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 111 bis 114. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 48; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 279; Pharm. Centr. 1853, 821 u. 822. — (3) Am. J. Sci. VIII, 59. — (4) Thomson, Min., I, 209. - (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 116. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 180 aus k. Vet. Acad. Handl., 1848, 15. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 179 u. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. V, 693, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848.

Insel Fogo (III), und Kjerulf (1) unter G. Bischof's Leitung gelben Olivin aus einer Olivinkugel aus dem Dreiser Weiher in der Eifel (IV).

Al,O, FeO HO Summe SiO, MnO CaO MgO NiO Ιa 40,95 0,64 10,53 46,80 0,19\*)0,89 100,00 41,01 0,64 10,06 47,27 0,19 1,03 100,20 8,39 3,07 П 99,76 29,34 1,21 54,71 3,04 Ш 0,80 15,27 35,70 99,35 40,19 IV 8,03 0,12 \*) nebst Spuren von Kobalt. - +) nebst 0,004 Chromoxyd.

Nr. II giebt das Sauerstoffverhältniss von RO: SiO<sub>3</sub> = 3: 2,89 und nähert sich am meisten dem Fayalit. (Nr. II und III hier nachträglich zum Jahresber. f. 1847 u. 1848.)

In Dichroït von Ceylon beobachtete A. Kenngott (2) reie Silication Bilder Binschlüsse feiner Theilchen von Eisenglanz oder Basen Rios Nadeleisenstein, wie im Sonnenstein (vgl. Sonnenstein).

Wandel (3) analysirte unter Rammelsberg's Leitung braunen Epidot von Auerbach an der Bergstrasse.

SiO, Al<sub>1</sub>O, Fe<sub>1</sub>O, CaO MgO Summo 41,59 22,04 16,04 18,68 3,21 101,56

E. L. Reakirt (4) hat im Allanit von Orange-County in New-York einen von T. H. Garrett (5) geläugneten Gehalt von Cerium und Lanthan nachgewiesen.

Für den von Hermann als Heteromerit bezeichneten Idokras von Slatoust am Ural fand C. v. Hauer (6) nachstehende Zusammensetzung:

> SiO, Al,O, Fe,O, CaO MgO Summe 43,29 23,17 6,10 23,78 3,05 99,39

Nach Untersuchungen, welche Rammelsberg (7) von Weber (I) und von Baumann (II) ausführen liefs, ist Thomson's Polyadelphit von Franklin in New-Jersey nichts anderes als ein Granat. — Braunen Granat von Killiney bei Dublin (III) und braunrothen Granat von Haddam

Granat. (Polyadelphit.)

Idokras. (Heteromerit.)

G. Bisch of's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1495. —
 Wien. Acad. Ber. XI, 299. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 106. —
 Sill. Am. J. [2] XVI, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 274. —
 J. D. Dana's System of Min., 3. edit. 681. — (6) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 155. — (7) Rammelsb. Handw.,
 Suppl., 193.

Granat. (Polyadelphit.) in Connecticut (IV) von 3,983 spec. Gew. analysirte J. W. Mallet (1), und einen eben so gefärbten Granat von 4,275 spec. Gew. von demselben Fundort (V) hat Rammelsberg (2) analysirt.

SiO, Al,O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>0</sub> MnO CaO MgO Summe 34,83 8,82 24,05 1,12 28,73 1,42 98,97 II 35,47 3,10 28,55 5,41 26,74 2,13 101,40 Ш 37,80 21,13 34,83 1,53 4,46 99,75 17,04 27,36 IV 34,96 19,72 0,20 99,28 36,16 19,76 11,10 32,18 0,58 0,22 100,00 Aus Nr. I ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO:  $R_2O_3: SiO_3 = 3.09: 3: 6.05 = 1:1:2$ , wie es Granatformel voraussetzt.

Eukias.

G

Bei der Analyse eines vollkommen durchsichtigen blaßberggrünen Euklases von 3,036 specaGew. erhielt J. W. Mallet (3) nahe dieselben Resultate, wie Berzelius.

> SiO, Al,O, Fe,O, BeO SnO, Summe 44,18 81,87 1,31 21,48 0,35 99,14

Beryli.

J. W. Mallet (4) analysirte auch Beryll von Killiney bei Dublin.

SiO<sub>4</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BeO Summe 66,13 17,87 1,62 13,09 98,71

Elacolith.

J. L. Smith und G. J. Brush (5) analysirten den derben fleischfarbigen Elaeolith von Magnet-Cove in Arkansas, N. Am., in welchem der Ozarkit (derber Thomsonit, vgl. diesen) eingewachsen vorkommt. Die Härte bestimmten sie = 6 und das spec. Gew. = 2,65.

SiO<sub>3</sub> Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO NaO KO Glühverlust Summe 44,46 30,97 2,09 0,66 15,61 5,91 0,95 100,65

Wernerit.
(Mejonit.)
(Skapolith.)
(Glaukolith.)
(Nuttalit.)

Gerhard vom Rath (6) hat in Rammelsberg's Laboratorium die zur Familie des Wernerits gehörigen Mineralien einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, in der Absicht, sowohl deren ursprüngliche Zussammensetzung

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 124. — (2) Daselbst, 124. — (8) Phil. Mag. [4] V, 127; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 327; J. pr. Chem. LVIII, 447; Edinb. Phil. J. LVI, 108; Sill. Am. J. [2] XV, 442. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 66. — (5) Sill. Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 177; Pharm. Centr. 1854, 167. — (6) Pogg. Ann. XC, 82 u. 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 211; Pharm. Centr. 1853, 740 u. 757; J. pr. Chem. LX, 378 u. 444; Edinb. Phil. J. LVII, 124.

durch die Analyse möglichst frischer unveränderter und Wernerit. reiner Handstücke festzustellen, als auch durch die Analyse (Skapolita, Glaukout) mehr oder weniger verwitterter Wernerite, so wie von Pseudonnaphosen nach Wernerit (vgl. Pseudomorphosen). die bei der Verwitterung und Umwandlung stattfindenden chemischen Vorgänge zu ermitteln. - Analysirt wurden folgende Varietäten:



A. Unveränderte: 1) Mejonit aus körnigem Halkstein vom Monte Somma in vollkommen durchsichtigen, nach  $\infty$  P  $\infty$  unvollkommen, nach 0 P dedeutlich spaltbaren Krystallen. Vor dem Löthrohr schmolz er unter starkem Schäumen zu farblosem blasigem Glas, und von Chlorwasserstoffsäure wurde das Pulver unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsätte vollständig zersetzt. – 2) Derber kantendurchscheinender bläulichweißer Skapolith von Melsjö bei Karlstadt in Wermeland, von Härte etwas unter 6 und unter Ausschäumen zu weißem blasigem Glas schmelzend."- 3) Derber, jedoch deutlich nach ∞ P spaltbarer, weißer, stark durchscheinender und perlmutterglänzender Skapolith vom gleichen Fundort, von Härte 6. - 4) Derber bläulichweißer Glaukolith vom Baikalsee, nach ∞ P und ∞ P ∞ undeutlich spaltbar und vor dem Löthrohr unter Aufschäumen leicht schmelzbar, von Härte 5,5. - 5) Derber grünlicher Skapolith von Arendal, nach  $\infty$  P deutlich spaltbar, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, in dünnen Lamellen vollkommen durchsichtig, vor dem Löthrohr unter Aufschäumen zu blasigem Glas schmelzend und von Härte etwas unter 6. - 6) Nuttalit von Bolton in Massachusetts in graulich-schwarzen Krystallen von der Form » P. ∞ P ∞ . m P, von Härte 6 und vor dem Löthrohr nur an den Kanten sich aufblähend. (Die Analyse von Heidingsfeld ausgeführt.) - 7) Nuttalit von Bolton in großen Krystallen, mit mattweißem Kern. (Zur Analyse dienten nur die reinsten durchsichtigsten Bruchstücke.) - 8) Skapolith von Arendal in gelblichweißen gebogenen, außen matten und weichen, innen aber spaltbaren Prismen mit lebhaftem Perlmutterglanz auf den Spaltungeflächen und unter heftigem Aufschäumen leicht schmelzbar zu blasigem Glas. - 9) Wernerit von Gouverneur in New-York in milchweißen durchsichtigen bis durchscheinenden, deutlich nach o P spaltbaren Prismen, vor dem Löthrohr unter Schäumen zu blasigem Glase schmelzend; vor der Analyse durch Digestion mit Essigsäure von anhängendem Kalkspath gereinigt. - 10) Wernerit von Pargas in Finnland in matten abgerundeten grünlichgelben, deutlich spaltbaren Krystallen von der Form ∞ P. ∞ P ∞ . P, vor dem Löthrohr zu blasigem Glas schmelzend und von Ablorwasserstoffsäure vollständig zersetzt. (Nr. 2 bis 9 wurden alle von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen.)

B. Bereits sersetste: 11) Derber gelber, noch leicht nach \infty P spaltbarer Skapolith von Bolton, von Härte 4,5 und vor dem Löthrohr Wernerit.
(Mejonit.)
(Skapolith.)
(Clankolith.)
(Wattalit.)

ohne Aufschäumen schmelzend. — 12) Rother krystallisirter, aber nicht spaltbarer Skapolith von Arendal, von Härte 5, mit ziegelrothem bis bräunlichrothem Strich und vor dem Löthrohr für schwierig schmelzen. — 13) Graulichschwarzer Skapolith von Arendal, ohne Spur von Arendal, mit dem Messer schneidbar und vor dem Löthrohr nur auf Kanten schmelzend.

1	Spec.	1	1	1	,			LUK		. !	CaO,	
	Gew.	SiO,	Al,O,	Fe,O,	CaO	MgO	KO	NaO		но	CO,	
1	2,734	42,55	30,89	0,41	21,41	0,83	0,93	1,25		0,19	_	98,46
2	2,763	47,24	24,69	Spur	16,84	2,18	0,85	3,55		1,72	_	97,07
3	2,658	49,36	25,38	_	12,47	1,05	1,51	5,81		2,47	1,35	99,35
4	2,666	46,01	26,72	1,49	15,68	0,46	0,56	4,57		0,47		97,64
5	2,751	45,05	25,31	2,02	17,30	0,30	1,55	6,45		1,24	<u>.</u>	99,22
6	2,748	45,57	23,65	3,38	20,81	1,23.	0,63	2,46		0,78	-	98.51
7	2,788	44,40	25,52		20,18			2,09		1,24	_	98,74
	2,697	46,82	26,12	1,39	17,23	0,26	0,97	6,88	*)	0,33	_	100,00
9	2,633	52,25	23,97	Spur	9,86	0,78	1,73	8,70		1,20	_	98,49
10		45,46		Spur	17,22	<u> </u>	1,31	2,29	1	1,29	_	98,53
11	2,787	49,99	23,01	1,64	3,35	1,78	7,09	0,35		4,23	7,80	
	2,852			7,90	2,15	4,02	4,42	4,31		1,83	<b>-</b> .	100,57
18	2,837	29,52	15,77	19,14	9,02	8,50	0,37	0,58		10,89	4,62	98,41

<sup>\*)</sup> Summe der Alkalien aus dem Verlust und das Verfaltnife von Kali zu Natren direct bestimmt.

Nach den vorstehenden, so wie nach den früher von anderen Analytikern erhaltenen Resultaten nimmt nun Gerhard vom Rath mehrere heteromere Specien von Wernerit an, nämlich als unzweifelhaft nachgewiesen 1) den Mejonit nach der von Rammelsberg (1) aufgestellten Formel 3 CaO, SiO<sub>3</sub> + 2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>), welche man auch  $(3 \text{ CaO}, 2 \text{ Al}_2\text{O}_3) + 3 \text{ SiO}_3$  schreiben könne, 2) den Skapolith nach der gleichfalls von Rammelsberg aufgestellten Formel 3 (CaO, NaO), 2 SiO<sub>3</sub> + 2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) =  $(3 \text{ RO}, 2 \text{ Al}_2\text{O}_3) + 4 \text{ SiO}_3$  (hierher Nr. 2 bis 8 incl. oben), und 3) den Wernerit von der Formel 3 [(CaO, NaO),  $SiO_3$ ] + 2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) = (3 RO, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 5 SiO<sub>3</sub> (Nr. 9 oben), ferner als nur wahrscheinlich die Species  $3 (2 \text{ RO}, \text{SiO}_3) + 5 (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3), \text{ welcher Formel Nr. 10}$ oben entspricht, und die Species RO, SiO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>, zu welcher Formel mehrere frühere Analysen führen. Die von Rammelsberg für den Wernerit aufgestellte Formel

.

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 2. Suppl., 135 u. 5. Suppl., 215.

3 RO, SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SiO<sub>3</sub>) hält G. v. Rath nicht für Wernerit. hinreichend begründet.

Bei der Verwitterung der Wernerite treten nach G. v. Rich hinzu 1) Kali, 2) Magnesia, 3) Kalk, 4) Eisenoxyd, und es treten aus 5) Natron, 6) Kalk, 7) Thonerde. Durch Combination der Processe 1, 4, 5, 6 erfolge Umwandlung in Glimmer, von 3, 4, 5 Umwandlung in Epidot u. s. w.

Den Petalit von Bolton in Massachusetts haben J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirt (Ia u. b), und zwei Varietäten des Petalits von Utö, eine blass-röthliche (II) und ine weise durchscheinende ausgezeichnet reine (III) hat Sartorius von Waltershausen (2) analysirt.

\$60, Al<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO LiO NaO HO Summe Ta. 77,95 16,63 0,62 — — 0,21 3,74 0,48 0,60 100.23 b 77,90 15,85 0,51 0,26 3,52 0,70 II 76,73 18,65 0,07 0,9 0,61 0,09 2,68 99,88 III 74,60 16,94 - 0,72 0,10 2,98 0,04 0,91 0,16

Aus dem Mittel der Analysen Ia, b ergiebt sich das Sauerstoffverhältnis von  $RO: R_2O_3: SiO_3 = 1:3,65:18,58,$ also nahe gleich dem von Rammelsberg bei der Analyse des Petalits von Utö gefundenen (3). Aus Analyse II folgt dasselbe Sauerstoffverhältnis = 1:5,15:23,93, da aber beide Analysen das Sauerstoffverhältnifs von R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> annähernd gleich geben, so scheint es, dass der rothe Petalit von Utö schon etwas Alkali durch Verwitterung verloren hatte.

Als Weissigit hat G. Jenzsch (4) vorläufig ein bis weissigit. jetzt noch nicht quantitativ analysirtes, dem Petalit nahestehendes natron- und lithionhaltiges Mineral bezeichnet, welches er in einem Mandelstein bei Weissig, zwischen Dresden und Bautzen, entdeckte. Es erscheint in kleinen undeutlichen, glasglänzenden, blass-rosenrothen, dem triklinometrischen System angehörigen Krystallen von Härte 6,3

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. M XVI, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 179; Pharm. Centr. 1854, 167. — (2) Ueber die valk. Gest. (vgl. S. 798), 295. - (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 858. - (4) Jahrb. Miner. 1853, 385 bis 398.

und von 2,538 bis 2,546 spec. Gew. Jenzsch beobachtete daran ein Prisma und eine Octaëderfläche, so wie folgende Spaltungsrichtungen: eine hemidomatische, gegen die Brachydiagonale etwa unter 106° geneigte, zwei hemin matische von ungleicher Deutlichkeit, welche unter 118° gegen einander geneigt sind, und eine makrodiagonale.

Spodumen.

Da Rammelsberg (1) bei der Analyse der Spodumene von Utö und aus Tyrol das Sauerstoffverhältniss von RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> = 1:4:10 gefunden hatte, während Brush (2) dasselbe bei der Analyse der Spodumene von Norwich und von Sterling = 1:4:8 erhielt, so hat Rammelsberg (3) jetzt den Spodumen von letzterem Fundorte ebenfalls analysirt (vgl. Nr. 1) und auch Brush (4) analysirte in Gemeinschaft mit J. L. Smith wiederhalt den Spodumen von Norwich (II, III, IV) und den Spodumen von Sterling (V), unter Befolgung der von Rammelsberg angewandten analytischen Methode.

Glüb-Al,O, Fe,O, CaO MgO LiO NaO KO SiO, verl. Summe I 65,27 0,30 0,10 2,90 0,44 4,54 101,02 0,50 II 64,04 27,84 0,64 0,34 Spur 5,20 0,66 0,16 99,38 III 63,65 28,97 0,31 Spur 5,05 0.82 0,50 99,80 63,90 0,26 Spur 4,99 28,70 0,80 0,60 99,25 V 64,50 25,30 2,55 0,48 0,06 5,65 1,10 0,80 99,89

Aus den Analysen Nr. II bis V, wozu vollkommen frische, spaltbare und stark glänzende Handstücke von 3,182 spec. Gew. genommen wurden, ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> = 1:4:10, wie es die von Rammelsberg aufgestellte Formel 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 4(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>3</sub>) voraussetzt. Aus Rammelsberg's Analyse ergiebt sich obiges Sauerstoffverhältnifs = 0,77:3,8:10, Rammelsberg glaubt aber dasselbe ebenfalls = 1:4:10 annehmen zu können, da das von ihm untersuchte Mineral, wie das geringere spec. Gew. von 3,073, die dunklere

Vgl. Jahresber. f. 1852, 857. — (2) Jahresber. f. 1850, 722. —
 Pogg. Ann. LXXXIX, 144; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 227; J. pr. Chem. LIX, 174; Pharm. Centr. 1853, 372. — (4) Sill Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 178; Pharm. Centr. 1854, 167.

Färbung und die Durchwachsung von feinen Glimmer- Spodumen. blättchen zeigten, bereits etwas zersetzt war, woraus sich seiner Ansight mich auch der geringere Lithiongehalt und der größere Kaligehalt erklärt.

Bei der Analyse des Killinits erhielt Mallet (1) die (Killinit.) nachstehende procentische Zusammensetzung, aus welcher Rammelsberg die Formel RO,  $2 \text{ SiO}_3 + 4 \left(\text{R}_2\text{O}_3, \text{ SiO}_3\right)$ + 2 HO ableitete.

8iO. CaO KO LiO но Summe 8,27 #1,45 4,94 52,89 0,46 3,67

Nach Rammelsberg ist das Mineral vielleicht eine Pseudomorphose von Spodumen in Pinit, welche Ansicht allerdings durch dessen Zusammenvorkommen mit Spodumen unterstitzt wird.

der bekannten Aehnlichkeit, welche die Feldspathe Peldspathe. hinsichtlich ihrer Krystallformen zeigen, hat man sich schon homorphisöfters bemüht, dieselben auch unter einem gemeinschaftlichen chemischen Ausdrucke zu vereinigen. Eine Annäherung hierzu gab die von Abich (2) and von Deville (3) gemachte Beobachtung, dass für alle Feldspathe das Sauerstoffverhältnis von RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:3 ist, während jedoch dasjeniger Kieselsäure von 4 bis zu 12 steigt, und zwar, wie Davida in seiner Eintheilung der Feldspathe annahm, nach den Reihen 3,  $2 \times 3$ ,  $3 \times 3$ ,  $4 \times 3$  und 4, 2 × 4, 3 × 4. Später sprach es G. Roam (4) als eine blosse Idee aus, dass man die Feldspathe ale spindungen von 3 Aequivalenten eines dem Spinell analogen Aluminates RO, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 12, 9, 8, 6 oder 4 Aeq. Kieselsäure würde betrachten können, wenn die Annahme einer Isomorphie zwischen Spinell und Kieselsäure nicht durch die ungleiche chemische Constitution und Krystallform der letzteren und der Feldspathe abgewiesen würde. Es hat jetzt Th. Scheerer (5) die Ansicht ausgesprochen, dass alle

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 148. — (2) Ann. min. I, 648 (1841). — (3) Compt. rend. XX, 182 (1845). — (4) G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem, 1852. - (5) Pogg. Ann. LXXXIX, 19.

Feldspathe. (Gruppenisomorphismus.)

Feldspathe Verbindungen von Anorthit mit Labrador, Anorthit mit Albit (Orthoklas), oder von Labrador mit Albit Noch weiter geht Sartorius von Waltershausen (1), indem er aus einer nach dem wachsenden Kieselsäuregehalt geordneten Zusammenstellung von 100 ohne nähere Kritik gewählten älteren und neueren Feldspathanalysen den Schluss zieht, dass alle Feldspathe nur eine Reihe von Uebergängen aus dem an Kieselsäure ärmsten Feldspathe, dem Anorthit, in den an Kieselsäure reichsten Feldspath, den Krablit (Baulit) (2), darstellen, den einzigen wahren Feldspathspecien, wobei er sich vorstellt, dass unendlich kleine Kryställchen der beiden Endglieder, deren Axen- und Winkelverhältnisse sich erst aus späteren Forschungen ergeben sollen, nach Art eines Mauerwerks in unbestimmten Verhältnissen zusammengebaut die Mischlinge geben. Die hierbei angenommene Isomorphie der Endglieder und Reihenglieder nennt er Gruppenisomorphismus, da nicht einzelne Atome, sondern Gruppen von Atomen für einander vicariren, und er gedenkt später den Einflus der chemischen Zusammensetzung auf die Krystallbildung der Feldspathe zu erklären.

Bunsen (3) betrachtet diese Theorie als unwissenschaftlich, da sie bezüglich der Krystallisation der Endglieder als thatsächlich voraussetzt, was erst von späteren Forschung wartet werde, und sich auf eine Reihe von Analysen Kründet, welche ohne nähere Kritik und ohne Berücksichtigung der Möglichkeit einer Verunreinigung des analysirten Materials als richtig angenommen werden. Indem Bunsen an die Schwierigkeit der Reindarstellung krystallisirter Substanzen erinnert, so wie an den nur einmaligen Krystallisationsprocess der Mineralien, hebt er hervor, wie nur die wiederholte Uebereinstimmung unter wechselnden Verhältnissen gefundener Zahlenresultate mit den

<sup>(1)</sup> Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 16 bis 104. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1180. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 96,

Fundamentalgesettin den Massstab an die Hand gebe, um die Größe nicht sichtbarer Verunreinigungen und damit den Werth ader Unwerth einer Analyse zu bestimmen. Er bemerkt dabei, dass nach seiner Untersuchung das eine Endglied der Feldspathreihe, der Krablit, gar keine einfache Mineralsubstanz, sondern nur ein mechanisches Gemenge von Orthoklas und Quarz ist.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) haben gefunden, dass Orthoklas. (Chesterlit.) Seal's Chesterlit (2) nights anderes ist als Orthoklas, denn zum Theil von Seal selbst, zum Theil von W. S. Vaux erhaltene Originalhandstücke waren nahe rechtwinkelig spaltbar und gaben bei der Analyse (Ia, b) Resultate, welche auf das Sauerstoffverhältnis des Orthoklases führen (RO:  $R_{\bullet}O_{\bullet}: SiO_{\bullet} = 1,113:3:12,30$ ). Smith und Brush haben auch den Loxoklas von Hammond in New-York analysirt und halten denselben ebenfalls für nichts anderes als Orthoklas, von welchem er sich durch nichts anderes als den Natrongehalt unterscheide, der bei anderen Orthoklasen oft eben so groß gefunden werde. Zu den Analysen II a, b diente ein großer, mit etwas Kalk-Pyroxen gemengter Krystall, woraus sich zum Theil der größere Kalkgehalt erklären soll, und zu den Analysen II c, d diente ein besonders reiner Krystall (aus IId ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO: R2O3: SiO3 = 1,095 33: 12,09, also genau wie beim Orthoklas). Smith und Banalysirten ferner einen körnigen Orthoklas (IIIa, b), was bei Danbury in Connecticut zusammen mit Danburit (vergl. diesen) und mit Oligoklas (vergl. diesen) vorkommt. - Einen weißlich-grauen leicht spaltbaren, aber leicht zerreiblichen Orthoklas (IV) aus dem Granitsand von Plombières in den Vogesen hat Delesse (3) analysirt.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 42 bis 44; im Ausz. J. pract. Chem. LX, 275 u. 276; Pharm. Centr. 1853, 817 u. 818. - (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 720. — (3) Bull. géol. [2] X, 258.

Orthoklas. (Chesterlit.) (Loxoklas )

						1	<b>,</b>	Gläh-		
	SiO,	Al,O,	Fe,O,	CaO	MgO	بورہ KO	NaO	verl.	Summe	
Ia	64,76	17,60	0,50	0,65	0,80	14,18	1,75	0,65	100,39	
ь	65,17	17,70	0,50	0,56	0,25	18,86	1,64	0,65	100,33	
IIa	65,40	19,48	1,25	2,26	0,20	2,76	<b>7</b> ,28	÷0,76	99,34	
. b	65,69	20,	72	2,36	0,25	2,36	7,98	0,76	100,12	
C.	66,09	19,	15	0,94	0,21	4,36	7,81	0,20	98,75	
ď	66,31	18,23	0,67	1,09	0,30	4,85	7,81	0,20	98,96	
Illa	63,80	18,90		0,80	0,20	11,48	3,86	0,30	99,29	
ь	63,95	19,05	_	0,61	0,20	10,95	3,69	0,50	98,95	
IV	64,16	19,16 *	) —	0,56	0,55	14,97 †)	_	0,60	100,00	
	*) mit wenig Elsenoxyd +) aus dem Verlust bestimmt.									

Oligoklas.

Von Oligoklas wurden folgende Varietäten untersucht: I a u. b) Oligoklas von Danbury in Connecticut, derselbe, in welchem der Danburit eingewachsen vorkommt. II a u. b) Oligoklas von Haddam in Connecticut, bisher für Albit gehalten, beide von J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirt; III a, b) Oligoklas von dem Fundorte des Unionits (2) und diesem im äußeren Ansehen ähnlich, gleichfalls von J. L. Smith und G. J. Brush (3) analysirt; IV) Oligoklas aus Granit vom Obersee, analysirt von Forster und Whitney (4); Va, b) Oligoklas: a) von Ytterby und b) von Borodin in Finnland, beide analysirt von W. Sartorius von Waltershausen (5); VI) Oligoklas aus Granit von Elba, analysirt von Damour (6); VII a, b, c) Oligoklas von Teneriffa : a ans dem Trachyt der Schlucht von Fuente Agria, b aus Auswürflingen des Piks und c aus glasiger Lava vom Pik, alle drei analysirt von Ch. Sainte-Claire Deville (7), (hier als Nachtrid um Jahresber. f. 1847 u. 1848 mitgetheilt); VIII) Oligoklas von Krumau in Böhmen, analysirt von C. v. Hauer (8).

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 44; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 276; Pharm. Centr. 1853, 818 u. 819. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 763. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 164; Pharm. Centr. 1853, 360; Jahrb. Miner. 1854, 189. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 440, aus Forster und Whitney, Report on the Lake Superior Region. — (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 26 u. 36. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 178. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 179 und Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. V, 687, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848. — (8) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 830.

_				_				•			
I	pec.		64	i		!	1 1		l	•	Oligoklas.
	Gew.	SiO,	<b>10</b> ,	Fe,O,	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	•
Ia	_	64,03	22,37	<b>—</b>	2,91	ar	0,60	10,06	0,30	100,27	
ь		63,50	22,75	—	3,28	Spur	0,50	9,37	0,21	99,61	
IIa	_	63,87	21,82	l —	2,14		0,50	10,18	0,29	98,80	
b	-	64,64	21.00	<del> </del>	2,17	Spur	0,50	9,80	0,29	99,38	
IIIa	2,610	64,09	21,46	—	0,86	0,69	1,36	10,94	1,02	100,41	
b	_	64,45	20,97	<u> </u>	0,77	0,46	1,36	10,94	1,14	100,09	
IV	_	66,70	18,68	_	0,30		9,57	3,58	0,70	99,53	
Va	2,610	62,81	23,21	0,09	3,80	0,	0,57	8,17	0,81	99,64	
b	2,583	63,19	18,40	0,19		0,87	14,41	0,51	57	98,25	
VI	2,662	62,30	22,00	0,44	4,86	-	0,94	8,20	<b>-</b> -	98,74	
VIIa	2,592	61,55	22,08	1:=	2,81	0,47	3,44	7,74	_	98,04	
b.	94	38,81	21,98	-	1,10	0,66	2,99	9,46	_	100,00	
e	<b>59</b> 5	62,54	2249	I —	2,18	0,41	4,54	7,84	—	100,00	
VIII		68,16	25	_	3,00		0,17	9,72 *)	10,79	100,00	
nebe	mehet Souren von Masnouvd in der Thonerde bel III u. IV.										

Den Olimklas vom Fundorte des Unionits (Analyse (Unionita) Nr. III) halten Smith und Brush für das von Silliman d. j. als Unionit bezeichnere Mineral und leiten aus ihrer Untersuchung ab, dass dasselbe Oligoklas sei; indessen giebt Silliman drei Spaltungsrichtungen, Smith und Brush nur eine an, und Silliman bestimmte das spec. Gew. des Unionits = 3,298, während Smith und Brush dasselbe nur = 2.61 fanden.

A. Kenngott (1) hat Scheerer's Angabe bestätigt, wonach das Schillern des Sonnensteins von Tvedestrand in Norwegen von eingewachsenen Kryställchen herrührt; jedoch sollen dieselben nicht Eisenglanz, sondern Nadeleisenstein sein.

W. Sartorius von Waltershausen (2) analysirte in Gemeinschaft mit Limpricht Andesin, der in kleinen fast durchsichtigen, honig- bis weingelben Krystallen von 2,650 spec. Gew. in einem Tufflager am südlichen Ufer des Vapnafiord auf Island vorkommt (I); und C. Rammelsberg (3) analysirte den schon früher von Abich untersuchten Andesin (spec. Gew. = 2,674) von Marmato (II), sowie einen dem Andesin nahe stehenden, in großen schönen

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 179; im Ausz. Jahrb. Miner. 1858, 600; Pharm. Centr. 1854, 570. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 798), 24 u. 35. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 48.

kommenden Feldspath yom Estérelgebirge im Dep. du Var (III).

Glüb-SiO, Al,O, Fe,O, CaO MgO KO verlust Summe 23,74 6,29 0,64 5,70 0,87 100,72 I 60,28 8,20 Spur\_\_\_\_6,87 7,74 0,84 . 100,86 II 60,26 25,01 0,14 III 58,88 **26,**52 Spur - 8,18 0,11 5,27 2,36 0,60

Analyse I ist von S. v. W. auf wasserfreies Mineral reducirt. — Aus Analyse II berechnete Rammelsberg das Sauerstoffverhältnis von RO: R<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: SiO<sub>5</sub> = 1:233:7,7 und aus III = 1:3,0:7,35. Er bemerkt dazu, das sich der erstere Andesin als eine Verbindung von 1 Aeq. Labrador mit 2 Aeq. Oligoklas, der letztere als eine Verbindung von 2 Aeq. Labrador mit 1 Aeq. Oligoklas betrachten lasse.

Labrador.

W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte folgende Varietäten von Labrador: I) kleine wasserhelle rautenförmige Krystalle aus Palagonit von Palagonia im Val di Noto in Sicilien, II) weißen bis schwach fleischrothen Labrador von 2,711 spec. Gew. aus einem Gestein von der großen Serra Gianicola im Val del Bove am Aetna, III) gelblich graue Krystalle von 2,618 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna, IV) rauchgraue Labrador von 2,699 spec. Gew. aus einem bei Berlin gefundenen nordischen Geschiebe, V) Labrador mit blauem Farbenwandel von Labrador von 2,646 spec. Gew., VI) Zwillingskrystalle von 2,633 spec. Gew., als Auswürflinge auf dem Crater Mompiliere bei Nicolosi am Aetna vorkommend. — Als Nachtrag zum Jahresber. 7. 1847 u. 1848 theilen wir neben VII eine von Ch. Sainte-Claire Deville (2) ausgeführte Analyse eines Labradors aus dem Trachy-Dolerit des Centralpiks von Guadeloupe mit.

<sup>(1)</sup> Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 22 bis 34. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 155 aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géolsur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848.

```
SiO, Al,Q, Fe,O, CaO
                                         MgO NaO KO
                                                               но
                                                                       Summe
                                                                                    Labrador.
    I 51,18
                27,84 3,27 11,84
                                         1,25 nicht bestimmt
                                                               0.61
                                         0,913 1,37
   II 52,22
                28, 5.

25, 82 8, 40

26, 66 3, 47 8, 51

27, 06 1999 9, 57

95, 31 5, 68 10, 49

— 11, 12
                 28,37
                         1,79 12,78
                                                        1,41
                                                                        99,42
                                                                0,57
F III 53,56
                                         0,52 4,00
                                                        0,53
                                                               0,94
                                                                      100,45
  IV 53,66
                                         0,42 4,98
                                                        1,46
                                                               0,90
                                                                      ..100,16
  V 53,74
VI 55,83
VII 54,25
                                         0,46 1,25
                                                       7,53
                                                                       101,22
                                          0,73 3,51
                                                        0,82
                                                                       100,32
                                         0,70 3,63
                                                        0,33
                                                                        99.92
```

. VI ist das Mittel aus 4 Analy und auf istand berechnet.

W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte Eisspath. mélle Krystalle des Eisspaths vom Monte Somma. Das eco dew. derselben war = 2,449.

Bio. Al,O, FeiO, CaO 6,76 25,45 0,56 1,40 MgO NaO KO 0,18 9,63 6,37 0,57 100,92

W. Sarforius von Waltershausen (2) analysirte Anorthit. ch weissgelben krystallisirten morthit aus einer älteren ıva vom Hekla.

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mn<sub>1</sub>O<sub>3</sub>\*) CaO 5,14 82,10 2,03 0,77 18,31 NaO KO HO 18,31 1,05 0,21 0,81 9) Inbegriffen Kobalt- und Nickeloxyd, welche S. v. W. mit Bestimmtheit nachriesen haben will.

In dem Dolerit eines der Cyclopenfelsen bei Catania Cyclopit. tdeckte Sartorius von Waltershausen (3) ein weies durchscheinendes Mineral von Härte nahe = 6, welies er für eine neue Feldspathspecies hält und Cyclopit mnte. Es erscheint in sehr kleinen, dem triklinometrischen stem angehörigen, rautenförmigen Täfelchen, deren Kryallform mit derjenigen des Anorthits und Labradors die lergrößte Aehnlichkeit hat. Von Chlorwasserstoffsäure ird es vollkommen zersetzt. Als Mittel von zwei Analysen urden folgende Resultate erhalten:

šiO, ALO, Fe,O, MgO NaO HO Summe 29.88 2,20 20,83 0,65 2,82 1,71 1,91 100,90

Unter der Annahme, dass das Wasser für einen Theil er Basen RO als polymer isomorph vicarire, berechnete von Waltershausen die Formel 3 (RO), SiO<sub>3</sub> +

<sup>(1)</sup> Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 24 u. 84. - (2) Ueber die 1k. Gest. (vgl. S. 798), 22 u. 30. - (3) Ueber die vulk. Gest. (vgl. 793), 291.

2 ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_3$ ), allein auch ohne diese Annahme ergiebt die Analyse das Sauerstoffverhältnifs von  $RO: R_2O_3: SiO_3$  genau wie es die Formel voraussetzt, nämlich = 1:2,055:3,095  $\stackrel{4}{\Rightarrow}$  1:2:3.

Einaxiger Glimmer. (Biott.) J. L. Smith und G. J. Brush (I) analysirten hexagonalen dunkel-olivengrünen Glimmer von Greenwood-Furnace, Montre in New-York (I a, b), und bräunlichgrünen hexagonalen Glimmer von Härte 2 bis 2,5 und von 2,80 spec. Gew. von Putnam in New-York (II a, b).

Das Sauerstoffverhältnis RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> ergiebt sich aus Analyse I a = 1: 1,889: 1,884, wonach dieser Glimmer die Granatformel 3 RO, SiO<sub>3</sub> + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub> hat. – Kenngott (2) beobachtete an großen Bruchstücken desselben Glimmers aus dem k. k. Hof-Mineraliencabinet in Wien Zwillingsbildungen nach den Flächen eines Rhomboëders von annähernd 73° in den Polkanten, wobei die Endflächen der Individuen unter dem einspringenden Winkel von annähernd 136° gegen einander geneigt sind.

(Chloritglimmer.) Für ein von Kenngott im Granit bei Pressburg gefundenes chloritähnliches Mineral fand C. v. Hauer (3) folgende Zusammensetzung:

> SiO, Al,O, FeO MnO MgO \*) HO Summe 38,13 21,60 19,92 2,61 13,76 3,98 100,00 \*) Aus dem Verlust.

Kenngott berechnete hiernach die Formel HO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 (Mg, Fe, MnO), 2 SiO<sub>3</sub> (= 3 RO, SiO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub> + HO) und bezeichnete das Mineral als Chloritglimmer. Da das Mineral bis auf den Wassergehalt die Formel der Biotite giebt, dürfte es vielleicht zu diesen gehören.

Sill. Am. J. [2] XVI, 45 u. 46; im Ausz. J. pr. Chem. LX,
 276 u. 277; Pharm. Centr. 1853, 819 u. 820. — (2) Wien. Acad. Ber.
 X, 615. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3,
 636; Wien. Acad. Ber. X, 609.

Neben einer Methode, die Zwillingsbildung in prisma- zweiaxiger tischen Krystallen mit Hülfe des polarisirten Lichtes zu bestimmen, hat J. Grailich (1) mehrere nach dem Gesetz des Arragonits verwachene Glimmerzwillinge, so we auch einen nach 0 P verwachsenen, zugleich unter 60° gekreuzten Zwilling beschrieben, gleich dem von Ettling (2) früher beschriebenen.

Grailich (3) hat auch eine große Anzahl sehr sorg-Altiger Messungen der scheinbaren Winkel der optischen Axen an zum Theil krystallisirten, zum Theil in Spaltungsstücken erhaltenen Glimmern ausgeführt. Er überzeugte sich zunächst, dass, obgleich sich die von Sénarmont (4) nachgewiesene Zwillingsbildung nach ∞ P bei ungestörter Spaltungsrichtung auch bei Annahme des monoklinometrischen Systems für die optisch zweiaxigen Glimmer erklären lasse, doch die größte Wahrscheinlichkeit für Senarmont's Annahme spreche, wonach alle diese Glimmer dem rhombischen System angehören. Sénarmont's Angabe, dass die Ebenen der optischen Axen bei manchen Glimmern parallel dem makrodiagonalen, bei andern parallel dem brachydiagonalen Hauptschnitt liegen, bestätigte Grailich ebenfalls. Am Schluss seiner ausgezeichneten Abhandlung machte Grailich noch auf den Einfluss aufmerksam, welchen die ungleich große Dichtigkeit der Glimmer als Folge ungleicher Cohärenz der Lamellen bei Platten von ein und demselben Fundorte auf die Größe der Axenwinkel ausübt, indem dieselbe mit der Dichtigkeit ab- und zunimmt.

Ein mit dem Chesterlit zusammen vorkommender kalkartiger Glimmer gab bei einer von J. L. Smith und G. J. Brush (5) ausgeführten Analyse die nachfolgenden Resultate.

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 193 n. 206. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 784 u. Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 337. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 46. - (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 783. - (5) Sill. Am. J. [2] XVI, 47; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. Centr. 1853, 820.

SiO, Al,O, CaO MgO KO NaO HO, CO, Summe 34,55 2,31 1,08 8,10 45,50 2,35 5,40 99.29 Kalk und Magnesia stammen größtentheils von begemettem Delomit her.

Wasserhaltige
Silicate
mit Basen
R2O3.
Bol.
(Kerolit.)
(Halloysit.)

Ein unter den amerikanischen Mineralogen als Kerolit von Unionville in Pennsylvanien bekanntes Mineral ist von J. L. Smith und G. J. Brüsh (1) analysirt worden. Es ist gelblichweiß, zerbrechlich, von Härte 2,25, von 2,22 spec. Gew. und zerspringt in Wasser.

> SiO<sub>3</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> MgO MnO KO, NaO HO Summe 44,50 25,00 7,75 Spur Spur 22,89 99,64

Smith und Brush betrachten das Mineral als Halloysit, der jedoch bekanntlich keine Magnesia enthält und in Wasser nicht zerspringt. Das Sauerstoffverhältnifs von MgO:  $Al_2O_3$ :  $SiO_3$ : HO ist = 1:3,80:7,68:6,48 = 1:4:8:6, wonach man die Formel 3 MgO, 2  $SiO_3$  + 2 (2  $Al_2O_3$ , 3  $SiO_3$ ) + 18 HO bilden kann.

C. v. Hauer (2) analysirte I) Bol vom Capo di Bove bei Rom, II) aus Neuholland und III) vom Disco Eiland.

SiO, Al,O, Fe,O, CaO MgO HO Summe 45,64 29,33 8,88 0,60 Spur 14,27 98,72 II 38,22 31,00 11,00 Spur Spur 18,81 99.03 20,00 III 37,12 22,47 2,99 Spur 17,62 100,20 Alle bei 1000 getrocknet.

Für I berechnete Kenngott die Formel 2  $R_2O_3$ , 3  $SiO_3 + 5$  HO, und für II und III die Formel  $R_2O_3$ ,  $SiO_3 + 3$  HO, die er in einer neuen, eben nicht sehr übersichtlichen Weise für I = 2 (HO, Al<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 3 (HO, SiO<sub>3</sub>) und für II = 3 HO, 2 Al<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 HO, 2 SiO<sub>3</sub> schreibt.

Severit. (Lensin.) C. v. Hauer (3) analysirte besonders reinen weißen Severit (Lenzin) von Sainte-Sevère in Frankreich.

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> CaO HO Summe 44,42 36,00 0,65 18,40\*) 99,47 \*) 2,95 pC. bei 100°, der Rest beim Glühen ausgetrieben.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 165; Pharm. Centr. 1853, 360; Jahrb. Miner. 1854, 192. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 634. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 826.

Hauer berechnete hieraus die Formel 3 (HO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 4 (HQ, SiO<sub>3</sub>) = 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>3</sub> + 7 HO.

Für einen licht ockergelben, leicht zerreiblichen, stark an der Zunge klebenden Melinit von unbekanntem Zindort fand C. v. Hauer(1) folgende Zusammensetzung:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>1</sub> CaO HO Summe 46,54 26,79 \*) 14,92 0,39 11,36 †) 100,00 \*) Aus dem Verlust bestimmt. — †) Hiervon 1,08 bei 100°, der Rest beim Glühen entwichen.

Hau er berechnete hiernach die Formel 2 (Al<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 3 HO, SiO<sub>3</sub> = 2 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>3</sub> + 3 HO.

Einen sehr weichen, citronengelben bis zeisiggrünen Montronit von Tirschenreuth in der Oberpfalz haben Hugo Müller (I) und E. Uricoechea (II) analysirt (2). Geglüht ist das Mineral dunkel kastanienbraun, und von Chlorwasserstoffsäure wird es vollständig zersetzt. In Kalifauge wird es braun. Zur Analyse war das Mineral bei 100° getrocknet.

V. Widtermann (3) analysirte den Gymnit von wasser-Fleims (4), und zwar sowohl die durchscheinende reinere Baltigate (I), als auch die matte erdige Varietät (II) desselben.

Gymnit.

Gymnit.

SiO<sub>4</sub> MgO HO Fe<sub>4</sub>O<sub>5</sub> CO<sub>5</sub> Summe I 40,82 36,06 21,72 0,42 0,59 99,61 II 49,06 28,50 16,27 0,69 4,76 99,28

Th. Kjerulf (5) hat eine sehr sorgfältige Analyse des Cerits gemacht, hauptsächlich in der Absicht, den Oxydationszustand des darin enthaltenen Cer's und die Quantität des mit zugegenen Lanthanoxyds zu ermitteln. Er überzeugte sich, dass das Mineral bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure kein Chlor giebt und demnach das Cer als Oxydul enthält, und die relative Menge des Cer- und Lanthanoxyds berechnete er aus den Unterschieden der zuvor

Cerit.

Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 828. —
 Correspondenzblatt des zool. min. Vereins in Regensburg, 1858, 80.
 Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 525. —
 Vgl. Jahresber. f. 1851, 804. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII,
 im Ausz. J. pr. Chem. LX, 282; Pharm. Centr. 1858, 654.

durch Analyse der oxals. Salze festgestellten Mischungsgewichte des Ceroxyduls, Lanthanoxyds und des aus dem Cerit dargestellten Oxydgemenges.

SiO, (ICeO LaO\*) FeO CaO O MoS, BiS, Summe 20,40 56,07 8,12 4,77 1,17 5,29 3,27 0,18 99,27

Kjerulf berechnete hiernach die Formel 2 (3 RO,  $SiO_3$ ) + 3 HO.

Xylochlor.

In einem Stück braungrünen fossilen Holzes aus vulkanischem Tuff zwischen Husavik und dem Hofe von Halbjarna-Stadr, Kambur fand Sartorius von Waltershausen (1) ein neues, dem Apophyllit nahe stehendes Mineral, welches er Xylochlor genannt hat. Es stellt kleine olivengrüne, dem tetragonalen System angehörige "doppelte vierseitige Pyramiden von quadratischer Basis" dar, deren Polkanten annähernd = 96° bestimmt wurden und welche nach 0 P spaltbar sind. Die Härte ist = 6, das spec. Gew. = 2,2904. Zwei Analysen gaben im Mittel folgende Resultate:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO FeO NaO KO HO Summe 52,07 1,54 20,57 0,32 3,40 0,55 3,76 17,13 99,34 nebst Spuren von Mangan und etwas Kohlensäure.

Sartorius von Waltershausen stellte für das Mineral die Formel 3 RO, 4 SiO<sub>3</sub> + 6 HO auf, nach Abzug von etwas Kalk als kohlens. Kalk, der nicht vollständig entfernt werden konnte.

Apophyllit.

F. A. Genth (2) lies unter seiner Leitung von E.L. Reakirt zwei vollkommen frische große Apophyllitkrystalle von der Fundy Bai in Neu-Schottland analysiren.

Die Analyse geschah in der Absicht, zu ermitteln, ob der Fluorgehalt, den die bekannten Analysen zwischen 0,34 und 1,54 variirend angeben, in Krystallen von demselben Fundort schwanke oder constant sei, und ob demnach hier, wie Rammelsberg glaubt, eine Vertretung des Sauer-

<sup>(1)</sup> Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 297. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 84; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278.

toffs durch Fluor angenommen werden könne. Obgleich ich diese Frage aus vorstehenden Analysen nicht mit icherheit beantworten lässt, so zeigen sie doch, dass Kieelsäure und Fluor in den beiden Krystallen nahe in umgesehrtem Verhältniss zu stehen scheinen, ähnlich wie in den Iumiten (1).

Als Hydrosilicit bezeichnete Sartorius von Wal-Hydrosillett. ershausen (2) ein schneeweißes, amorphes, sehr weiches Mineral, welches im Gemenge mit kohlens. Kalk in Höhungen und Spalten des Palagonituuffs von Palagonia am Aetna als feiner Ueberzug des Gesteins angetroffen wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es sehr leicht zersetzt. Das pec. Gew. schätzt Sartorius v. Waltershausen = 2,2. Die Analyse dieses Minerals gab die neben I, und die eines ganz ähnlichen Minerals aus dem Palagonituuff von Aci Castello gab die neben II stehenden Resultate:

Unlösl.
SiO, Al,O, CaO MgO NaO KO HO,CO, Rückst. Snmme
I 42,01 4,94 27,19 3,40 2,50 2,66 15,05 2,18 99,93
II 43,31 3,14 28,70 8,66 1,70 14,48 — 99,99

Unter der Voraussetzung, dass dem Mineral eine dem Chonerdegehalt entsprechende Menge Philippsit nebst kohens. Kalk beigemengt sei, berechnete Sartorius v. Walershausen aus I die Formel 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 3 HO.

B. Kerl (3) analysirte den Stilbit (Desmin) von An- Wasser-haltige ireasberg (I), R. Weber (4) den Stilbit vom Berufiord auf Bilicate sland (II), und W. Sartorius v. Waltershausen (5) ROJ und len Stilbit, welcher den Doppelspath in Helgastadr am (Desmin.) Eskifiord umschließt und dessen spec. Gewicht = 2,134 Destimmt wurde (III).

SiO, Al,O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO NaO KO HO Summe 99,1 56,3 15,9 7,4 0,6 17,6 58,02 14,94 8,33 1,30 17,71 100.30 II 57,40 0,13 0,60 0,34 99.07 16,22 7,71 16,67 IV 57,6 99,9 16,1

Vgl. Jahresber. f. 1852, 878. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. 3. 793), 305. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 230, aus d. berg. hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (4) Daselbst. — (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. 8. 793), 258.

Stilbit. (Desmin.)

J. Bouis (1) hat einen weißen strahligen, sehr harten Quellabsatz untersucht, der als eine mehrere Millimeter dicke Sinterhaut das Gestein überzieht, aus welchem die 78° heiße Schwefelquelle Cascade der Bäder von Olette in den Pyrenäen entspringt. Die oben neben IV stehende Analyse giebt das sehr interessante Resultat, dass dieser Sinter derber Stilbit ist, denn dieselbe ergiebt das Sauerstoffverhältnis von CaO:  $Al_2O_3: SiO_3: HO = 1:3.0:12.4:$ 6,36 = 1:3:12:6, wie es die bekannte Formel CaO,  $SiO_3 + Al_2O_3$ , 3  $SiO_3 + 6$  HO verlangt. — Aus der Berechnung von 12 Stilbit-Analysen schliefst Sartorius v. Waltershausen, dass es, gleichwie er es bei den Feldspathen angenommen, eine Reihe von Stilbiten gebe, welche Mischungen von 2 verschieden zusammengesetzten Endgliedern seien.

Epistilbit

Auf Veranlassung von W. Sartqrius v. Walters-Parastilbit. hausen (2) analysirte Limpricht bläulichen Epistilbit von 2,363 spec. Gewicht vom Berufiord in Island (I), und S. v. W. selbst analysirte denselben Epistilbit (II), so wie eine gelblich weise Varietät desselben (III) vom gleichen Fundorte, und ferner ein dem Epistilbit nahe stehendes Mineral, von ihm als Parastilbit bezeichnet, welches er in Begleitung von Chabasit, Heulandit, Desmin und Kalkspath bei Thyrill am Hvalfiorderstrand im Borgarfiord in Island fand (IV).

	SiO <sub>3</sub>	ALO,	CaO	NaO	KO	НО	Summe
I	58,99	18,21	6,92	2,85	_	<b>14,98</b>	101,45
II	60,08	16,74	8,13	<u> </u>	_	14,30	<u>.</u>
Ш	59,22	17,22	8,20	Spur	2,45	13,90	100,99
IV	61,86	17,83	7,32	1,99	1,78	9.20	99.98

In Nr. II fand sich nur Kali, dessen quantitative Bestimmung verunglückte. Aus I berechnet sich das Sauerstoffverhältnis von RO:  $Al_2O_2$ :  $SiO_3$ : HO = 1:3.27: 12,10: 5,15, was der von G. Rose aufgestellten Formel RO, SiO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>3</sub> + 5 HO entspricht. Für den

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 237. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 247 bis 251.

Parastilbit berechnete Sartorius von Waltershausen die Formel RO,  $SiO_3 + Al_2O_3$ ,  $3SiO_3 + 3HO$ .

W. Sartorius von Waltershausen (1) unter- Heulandit. suchte auch den am Berufiord in bis zu mehreren Zollen großen Krystallen vorkommenden Heulandit. Gewicht bestimmte er = 2,175.

Al<sub>1</sub>O<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,81 0,12 CaO MgO NaO KO HO Summe  $0,\bar{2}8$ 14,34 \*) 100,01 58,90 7,38 0,57 1,63 \*) Mittel aus 5 Bestimmungen.

Als Karphostilbit bezeichnete W. Sartorius v. Waltershausen (2) einen mit Skolezit verwachsenen strohgelben Zeolith von 2,362 spec. Gewicht, der in der Ebene zwischen dem Bulandstind und dem Berufiord in Island vorkommt. Die Analyse gab folgende Resultate: CaO MgO NaO

8iO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 89,27 29,50 Fe, 0, 1,48 12,38 0,12 4,08 0,38 13,23 100,44

Es ergiebt sich hieraus das Sauerstoffverhältnis von  $RO: R_2O_3: SiO_3: HO = 0.99: 3: 4.39: 2.48$ , welchem die Formeln 2 RO,  $SiO_3 + 2$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $SiO_3$ ) + 5 HO und 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 8 HO am nächsten kommen und wovon die erstere bis auf den Wassergehalt die des Gismondin's, die letztere die des Mesole's ist (3). Sartorius von Waltershausen betrachtet das Mineral als eine isomorphe Verbindung von Thomsonit mit einem neuen hypothetischen Mineral von der Formel 3 RO,  $2 \text{SiO}_3 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_3) + 21 \text{ HO}$ , welches der eigentliche Karphostilbit wäre.

Wasserhelle Skolezit-Krystalle von 2,393 spec. Gewicht Skolezit. vom Berufiord in Island fand W. Sartorius von Waltershausen (4) wie folgt zusammengesetzt:

Al,O, CaO MgO NaO KO 46,40 26,24 4,45 0,41 13,75 100,94 9,68 0,01

Breidenstein (5) analysirte den Mesolith aus Island Mesolith. (I), und W. Sartorius von Waltershausen (6) Meso-

<sup>(1)</sup> Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 252. — (2) Daselbst, 272. — (3) Vgl. G. Rose's krystallo-chemisches Mineralsystem, 39. - (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 267. - (5) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 168. — (6) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 798), 269.

unweit von Aci Castello in Sicilien.

Rammelsberg betrachtet den Mesolith aus Island als Skolezit, in welchem ½ des Kalks durch Natron ersetzt wäre, und Sartorius sieht den Mesolith von Aci Castello als eine isomorphe Verbindung von Skolezit mit einem als eigentlicher Mesolith betrachteten hypothetischen Zeolith an, dessen Formel 3 RO, SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 3 HO wäre.

Natrolith. (Brevicit.) A. Kenngott (1) hat gleich G. Rose (2) gefunden, dass der Brevicit identisch mit Natrolith ist. Zwei für das k. k. Hof-Mineralien-Cabinet angekauste Krystalle von Brevig stellten Combinationen dar von  $\infty$  P.  $\infty$   $\overline{P} \infty$ .  $\infty$   $\overline{P} \infty$  und P, an welchen er  $\infty$  P = 90° 54′ und P = 143° 26′, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, bestimmte, und P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 142° 49′, was mit W. Haidinger's Messungen des Natroliths nahe übereinstimmt. Außerdem fand er die Krystalle vollkommen spaltbar nach  $\infty$  P, von Härte 5 und von 2,254 bis 2,258 spec. Gewicht.

Analcim.

Bei der Analyse der bekannten wasserhellen Analcimkrystalle von den Cyclopen (spec. Gew. = 2,236) erhielt W. Sartorius von Waltershausen (3) folgende Resultate:

Nach Sartorius von Waltershausen zersetzt Chlorwasserstoffsäure den Analcim nur sehr schwer, so dass der Kieselsäure leicht unzersetztes Mineral beigemengt bleibt

 <sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. IX, 603. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 869.
 — (8) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 265.

Den Herschelit von Aci Castello fand W. Sartorius Herschelit. von Waltershausen (1) wie folgt zusammengesetzt:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*) CaO MgO NaO 18,20 4,84 45,89 1,14 0,35 5,71 17,86 97,70 8,71 20,20 4,66 4,81 II 47,02 1,14 0,49 2,03 17,86 98,21 \*) Nebst Spuren von Phosphorskure.

Bei I fand, wie S. v. W. vermuthet, ein Verlust an Aus Analyse II ergiebt sich das Sauer-Thonerde statt. stoffverhältnis von  $RO: R_2O_3: SiO_8: HO = 3: 9,42:$ 24,03: 15,31 = 3:9:24:15, wie es die aus Damour's Analysen abgeleitete Formel 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>3</sub>) + 15 HO voraussetzt. Nach S. v. W. findet sich der Herschelit am Aetna nur bei Aci Castello und nicht bei Aci Reale, wie Damour angab.

Unter Whitney's Leitung analysirte G. O. Barnes (2) Leonhardit ein im äußeren Ansehen dem Leonhardit ähnliches, jedoch nicht verwitterndes Mineral von Copper Falls am Obersee.

CaO Summe SiO, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> HO 55,96 21,04 10,49 11,98 99,42 55,04 10,64 11,93 22,34 99,95

dem Mittel beider Analysen ergiebt sich das Sauerstoffverhältnis von  $CaO: Al_2O_3: SiO_3: HO = 1,125:$ 3:8,709:3,094=1:3:9:3, was zu der Formel CaO,  $SiO_3 + Al_2O_3$ , 2  $SiO_3 + 3$  HO führt. Das Mineral wäre hiernach ein Kalk-Chabasit mit dem halben Wassergehalt.

Kerl (3) fand für den bekannten Baryt-Harmotom von Andreasberg die folgende procentische Zusammensetzung:

CaO HO Summe Al,O, BaO 15,80 17,50 1,98 16,66 97,74

Für den Phillipsit von Aci Castello am Aetna fand Phillipsit. W. Sartorius von Waltershausen (4) die neben I stehende Zusammensetzung, und für den Phillipsit von Palagonia, dessen spec. Gew. er = 2,201 bestimmte, die neben II stehende.

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. 8. 793), 260. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 440, aus Forster u. Whitney, Report on the Lake Superior Region, 104. - (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 127, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 263.

KO но SiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*) CaO MgO NaO Summe 19,88 2,64 2,92 1,60 6,18 3,82 14,75 100,31 48,52 21,07 0,71 3,24 1,42 3,41 6,14 14,53 98,88 II 48,36 \*) Nebst Spuren von Phosphorskure.

Thomsonit.
(Mesolith.)
(Usarkit.)

C. F. Rammelsberg (1) analysirte den Thomsonit von Dumbarton (spec. Gew. = 2,383) (I), so wie wiederholt den Thomsonit von Kaaden (II), und W. Sartorius von Waltershausen (2) analysirte wasserhellen krystallisirten Thomsonit aus doleritischem Gestein von den cyklopischen Inseln bei Catania (III).

Rammelsberg (3) analysirte auch den sogenannten Mesolith von Hauenstein (spec. Gew. = 2,357), und fand, dass derselbe, wie schon Haidinger annahm, Thomsont ist (I). — Hierher gehört nach neueren, von J. L. Smith und G. J. Brush (4) mit ausgesucht reinen Proben vom Originalfundorte ausgeführten Analysen (II und III) auch Shepard's Ozarkit, den J. D. Whitney (5) für Skolesit und Shepard (6) wiederholt für eigenthümlich erklärt hatte.

Rammelsberg ist der Ansicht, dass es zwei nach den Basen RO und dem Wassergehalt verschiedene Varietäten von Thomsonit gebe, welche mit einander in verschiedenen Verhältnissen verbunden vorkommen, nämlich 3 NaO, SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 6 HO und 3 CaO, SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 8 HO.

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 289. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 276. — (3) Berl. Acad. Ber. 1858, 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 289; J. pr. Chem. LIX, 346; Pharm. Cent. 1853, 449; Instit. 1853, 346. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 50; im Aust. J. pr. Chem. LX, 280; Pharm. Centr. 1853, 622. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 784. — (6) Jahresber. f. 1851, 798.

Bei der Untersuchung von Algerit (1) aus verschiedenen Mineraliensammlungen fand J. D. Dana (2), daß dessen Krystalle tetragonale Prismen sind, die sich im äußeren Ansehen kaum vom Skapolith unterscheiden.

Bei der Mittheilung von Hermann's (3) Analyse des Margarits von Sterzing sprach J. D. Dana (4) die Vermuthung aus, dass hiernach der von J. L. Smith beschriebene Emerylit (5) wohl mit dem Margarit identisch sei. Die gleiche Vermuthung hegte auch Smith selbst bereits bei Aufstellung des Emerylits als neue Species, es sehlte ihm aber an Material zu einer Untersuchung des Margarits, dessen Zusammensetzung nach den von Dumeril und im Göttinger Laboratorium ausgeführten älteren Analysen (6) eine Vereinigung der beiden Mineralien nicht erlaubte. In Gemeinschaft mit G. J. Brush hat Smith (7) jetzt neue Analysen des Margarits von Sterzing ausgeführt, und diese zeigen, dass Margarit und Emerylit in der That identisch sind.

SiO, Al,O, Fe,O, CaO MgO NaO KO HO Summe I 28,47 50,24 1,65 11,50 0,70 1,87 Spur 5,00 99,43 II 28,64 51,66 12,25 0,68 2,01\*) 4,76 100,00 \*) Aus dem Verlust bestimmt.

Das Sauerstoffverhältnis von RO:  $R_2O_3$ : SiO<sub>3</sub>: HO ergiebt sich aus Analyse I = 3,03: 18: 11,33: 3,34, während sich dasselbe nach Hermann's Analyse = 2,95: 18: 13,25: 3,37 berechnet. — Smith und Brush nehmen die von Silliman d. j. für den Emerylit aufgestellte Formel 3 RO, SiO<sub>3</sub> + 3 (2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 3 HO an, statt der früher von Smith selbst aufgestellten und sowohl von G. Rose (8), als auch von Rammelsberg (9) aus Hermann's Analyse des Margarits abgeleiteten Formel 2 RO, SiO<sub>3</sub> + 2 (2  $R_2O_3$ , SiO<sub>3</sub>) + 2 HO. Der geringe Unter-

Vgl. Jahresber. f. 1850, 737. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 440.
 (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 786. — (4) Sill. Am. J. [2] XIV, 269.
 (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 727. — (6) Hausmann's Handb. d. Mineralogie, II, 669. — (7) Sill. Am. J. [2] XV, 207; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 161; Pharm. Centr. 1853, 359. — (8) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem, 108. — (9) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 162.

Margarit.

schied beider Analysen dürfte daher rühren, dass wohl das (Diphanit.) von Hermann analysirte Mineral schon etwas zersetzt war. - Nach Breithaupt (1) soll auch der Diphanit identisch mit Margarit sein, und G. Rose (2) vereinigte ihn mit dem Emerylit, jedoch enthält der Diphanit nach der von Jewreinoff (3) ausgeführten Analyse bei im Uebrigen nahe gleicher Zusammensetzung 1/3 Thonerde weniger, als der Margarit. Aus der Analyse berechnet sich nämlich das Sauerstoffverhältnis von RO:  $R_2O_3$ :  $SiO_3$ : HO = 2,75: 12:10,69:2,81.

Euphyllit.

Smith und Brush (4) haben auch Silliman's Euphyllit einer neuen Untersuchung unterworfen, die um so nöthiger erschien, als die Analysen von Crooke (5), Erni und Garrett (6) sehr abweichende Resultate ergeben hatten.

	SiO.	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe,O,	CaO	MgO	NaO	KO	но	Summe
I	40,29	43,00	1,30	1,01	0,62	3,94	5,16	5,00	100,32
II	39,64	42,40	1,60	1,00	0,70	8,94	5,16	5,08	99,52
Ш	40,21	41,50	1,50	1,88	0,78	3,25	4,26	5,91	99,29
IV	40,96	41,40	1,30	1,11	0,70	3,25	4,26	6,23	99,21

Das spec. Gew. des Minerals war bei I und II, wozu besonders reines Material diente = 2,83. Zu Analyse II hatte Silliman selbst das Material gegeben. Es ergiebt sich aus ihr das Sauerstoffverhältnifs von RO: R2O2: SiO2: HO = 1.0 : 9 : 9.3 : 2.0, woraus Smith und Brush die Formel RO,  $SiO_3 + 3 Al_2O_3$ ,  $2 SiO_3 + 2 HO$  ableiten. Bei der Vergleichung der vorstehenden Analysen mit den älteren sieht man, dass zwar alle annähernd dasselbe Verhältnis zwischen R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> ergeben, aber hinsichtlich der Basen RO sehr von einander abweichen, während außerdem in dem von Crooke, Erni und Garret untersuchten Euphyllit ein großer Theil der Alkalien durch Kalk und Magnesia vertreten war.

<sup>(1)</sup> Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 48 u. 150. — (2) G. Rose's krystallo-chem. Mineralsystem, 40. — (3) Rammelsb. Handw., 3. Suppl. 38. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 209; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 163; Pharm. Centr. 1853, 359. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 755. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 729.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten sorg- Margarodit. (Damourit.) ltig ausgewählte Handstücke des schon früher 7. H. Brewer (2) untersuchten Margarodits von Lane's line, Monroe-County (Ia, b), so wie ferner (3) ein dem Mararodit ähnliches, schwach grünliches, durchsichtiges, perlutterglänzendes, glimmerartiges Mineral von Härte 3 bis 5 und von 2,76 spec. Gew., welches mit Disthen zusammen 1 Litchfield in Connecticut vorkommt (II a, b),

Al<sub>1</sub>O<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO KO NaO HO Fl Cl 33,91 2,69 — 0,90 7,32 2,70 4,63 0,82 0,31 46,50 99,78 **b** 45,70 33,76 3,11 1,15 7,49 2,85 4,90 0,82 0,31 100,09 36,23 1,34 **44,60** 0,50 0,37 6,20 4,10 5,26 98,60 5,90 4,00 5,16

Smith und Brush heben hervor, dass Margarodit, iebenerit und Damourit nahe einerlei Zusammensetzung aben und wohl identisch sein dürften.

Eine schon 1848 von A. and mann (4) ausgeführte Polyargit. (Rosellan.) nalyse des Polyargits von Tunaberg, welche wir nachäglich mittheilen, ergab folgende Resultate:

O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO KO NaO но 1,12 35,64 0,14 0,30 5,88 0,26 6,93 0,67 4,92 99,86 as spec. Gew. des Minerals war = 2,768. - Das Saueroffverhältnis von RO: R2O3: SiO3: HO ergiebt sich iernach = 2,79:15:20,96:3,90, wodurch die von Svanerg aufgestellte Formel 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 5 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) - 4 HO ihre Bestätigung erhält. Aus Svanberg's (5) nalyse des Rosellans (Rosits) von Aker ergiebt sich biges Sauerstoffverhältnifs = 2,68: 15: 21,37: 5,31, wonach ieses Mineral, wie Hausmann, Naumann, Dana u. a. nnehmen, wohl nur eine Varietät des Polyargits ist.

Nach A. Kenngott (6) befinden sich in dem k. k. lof-Mineraliencabinet in Wien unter der Bezeichnung Chalilit.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 46; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. entr. 1853, 820. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 726. — (3) Sill. Am. J. 1] XV, 210; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 164; Pharm. Centr. 1853, 50. - (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 193, aus k. Vet. Acad. Handl.; 348. — (5) Rammelsb. Handw., 1. Suppl., 126. — (6) Wien. Acad. er. X, 290; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 711.

Chalilit

Chalilit von Benevene (Benyavenagh?) in Irland zwei einander etwas ähnliche, aber doch specifisch verschiedene Mineralien. Das eine in einem grauen Mandelstein eingewachsen ist amorph, von muschligem Bruch, isabellgelb, schwach wachsartig glänzend, kantendurchscheinend, im Strich wenig glänzend, schwach fettig anzufühlen und an der Zunge klebend. In Wasser zerfällt es unter schwachem Knistern. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Abscheidung von pulverförmiger Kieselsäure zersetzt. -Das andere, gleichfalls in Mandelstein befindlich und wahrscheinlich der Thomson'sche Chalilit, stellt ein dichtes Aggregat innen concentrisch-faseriger Kügelchen dar, ist blass-blutroth, schimmernd, kantendurchscheinend, von Härte 5 und von 2,24 spec. Gew. In Wasser zerfällt es nicht und von Chlorwasserstoffagure wird es unter Gallertebildung zersétzt. Eine von C. v. Hatter (1) ausgeführte Analyse gab folgende, von den Thomson'schen abweichende Resultate:

SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> CaO MgO Glühverlust Summe 38,26 27,71 Spur 12,01 6,85 14,32 99,15

Kenngott berechnete hiernach die Formel 3 RO,  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3$  (2 HO,  $\text{SiO}_3$ ) = 3 RO,  $\text{SiO}_3 + 2$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\text{SiO}_3$ ) + 6 HO.

Saponit. (Thalit.) J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben gefunden, das Owen's Thalit (3) nichts anderes als Saponit und die darin gefundene angeblich neue Erde nichts anderes ist, als mit etwas Kalk verunreinigte Magnesia. Das Mineral verdankt seine grüne Farbe einem geringen Chromgehalt. Zwei Analysen, zu denen sie das Material zum Theil von Owen selbst (I), zum Theil von Genth (II) erhielten, gaben folgende Resultate:

SiO, Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO NaO, KO HO Summe 45,60 4,87 2,09 1,07 24,10 0,45 20,66 98,84 II 48,89 7,23 2,46 24,17 0,81 15,66 99,22

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 155; Wien. Acad. Ber. XI, 18. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 95 u. 368; im Auss. J. pr. Chem. LX, 252 u. LXI, 174; Pharm. Centr. 1853, 864; 1854, 165. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 868.

Die von Owen angegebene Chlorentwickelung konnten Smith und Brush nicht bemerken.

Kobell (1) analysirte den Sismondin von St. Marcel Sismondin in Piemont. Das Mineral war frei von Chlorit, großblättrig, schwärzlich-grün, von Härte 5,5 und von 3,5 spec. Gew. Chlorwasserstoffsäure griff dasselbe nicht an, von siedender Schwefelsäure wurde es aber langsam zersetzt.

ALO. MgO SiO. FeO но Rückstand Summe I 25,75 87,50 21,00 6,20 7,80 0,50 98,75 24,1 43,2 23,8 7,6 98,7

Aus Kobell's Analyse (I) ergiebt sich das Sauerstoffverhältnis von RO:  $R_2O_3$ : SiO<sub>3</sub>: HO = 3,13:7,69:6:3,04, während eine vor längerer Zeit von Delesse (2) ausgeführte Analyse (oben neben II stehend) dasselbe = 2,48: 9,47:6:3,17 ergiebt. Da diet Resultate beider Analysen zwar hinsichtlich des Kieselsäuss und Wassergehalts übereinstimmen, aber hinsichtlich der Basen bedeutend abweichen, so bleibt eine Wiederholung der Analyse wünschenswerth, bei welcher besonders auf den Oxydationszustand des Eisens Rücksicht zu nehmen wäre. Unter der Voraussetzung, dass das Mineral etwas Eisenoxyd enthalte, berechnete Rammelsberg (3) aus Kobell's Analyse die Formel 3 RO,  $SiO_3 + 3 R_2O_3$ ,  $SiO_3 + 3 HO$  (4), zu welcher die Analyse gleichfalls führt, wenn man annimmt, dass bei der von Kobell angewandten Fällung der Thonerde durch zweifach-kohlens. Natron etwas Thonerde mit der Magnesia gelöst blieb und später mit dieser gefällt wurde.

Da diess dieselbe Formel ist, welche Smith (5) für den Chloritoid vom Gummuchdagh aufstellte, zu welcher auch Hermann's (6) Analyse des Chloritoïds vom Ural führt,

<sup>(1)</sup> J. pr. Chem. LVIII, 39, aus d. gel. Anz. der bayr. Acad.; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 210. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 388. - (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 211. - (4) In Rammelsberg's Handwörterbuch steht 4 HO, was wohl ein Druckfehler ist. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 740. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 801.

Sismondin so ist es bei der Aehnlichkeit des Sismondins mit dem Chlochloritoid. ritoïd sehr wahrscheinlich, dass dieselben identisch sind (1).

Der Chloritoïd vom Ural ist ebenfalls von Kobell (2) analysirt worden:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO MgO HO Summe 23,01 40,26 27,40 3,97 6,34 100,98

Es ist auch hier auf den Oxydationszustand des Eisens keine Rücksicht genommen worden, da aber die Analyse hinsichtlich des Kieselsäure-, Magnesia- und Wassergehaltes nahe mit Hermann's Analyse übereinstimmt, so deutet auch sie auf die Identität des Sismondins und des Chloritoïds. — Kobell versuchte beide Mineralien, nebst dem Masonit, Disterrit, Xanthophyllit, Clintonit, Chlorit und Ripidolith, unter Anwendung von Scheerer's Hypothese der polymeren Isomorphie, zu einer Familie zu vereinigen, wobei er die Vertretung 2 2 SiO3 durch 3 Al2O3 und von 1 MgO durch 3 HO auch im umgekehrten Sinne stattfinden läst.

Strakon**it**sit.

Als Strakonitzit bezeichnete Zepharovich (3) ein mildes, fettig anzufühlendes, grünlich-gelbes, specksteinartiges Mineral von 1,91 spec. Gew., von Mutenitz bei Strakonitz in Böhmen. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

Al,O, Fe<sub>O</sub> MgO Summe но 7,00 15,41 1,87 2,94 19,86 100,00 Das Sauerstoffverhältnis von RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub>: HO ist hiernach = 0.527 : 0.346 : 3 : 1.871 = 4.7 : 3.1 : 27 : 16.8= 5:3:27:17, wonach man die Formel 5 (RO, SiO<sub>3</sub>)  $+ \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3 \text{SiO}_3 + 16 \text{HO} + \text{SiO}_3$ , HO aufstellen kann. Da das Mineral nur lufttrocken war, dürfte der Wassergehalt geringer anzunehmen sein. - Zepharovich berechnete die Formel: 9 (RO, HO + HO,  $SiO_3$ ) + 2 [3 HO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4 (HO, SiO<sub>5</sub>)].

<sup>(1)</sup> Vgl. Naumann's Elemente der Mineralogie, 3. Aufl., 340. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 39, aus d. gel. Anz. d. bayr. Acad.; im Ausş. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 85. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 635 u. Nr. 4, 699.

A. Kenngott (1) bezeichnete als Delanovit ein amorphes, röthlich-weißes bis rothes, schwach kantendurchscheinendes Mineral von Michae im Dep. d. Dordogne in Frankreich. Es hat die Härte 1 bis 1,5, splittrigen Bruch, glänzt
schwach wachsartig, klebt ziemlich stark an der Zunge und
wird in Wasser etwas plastisch. Von Schwefelsäure wird
es zersetzt. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse
gab folgende Resultate:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>8</sub> CaO MnO HO\*) Summe 50,55 19,15 0,63 4,40 24,05 98,78 \*) 14,03 bei 100° und 10,02 beim Glühen ausgetrieben.

Kenngott hält den ganzen Wassergehalt für wesentlich und giebt die Formel (MnO, SiO<sub>3</sub> + 3 HO, 2 SiO<sub>3</sub>) + 3 (3 HO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 HO, 2 SiO<sub>3</sub>).

Nach A. Kenngott (2) wäre der Berthierin von Berthierin. Hayanges bei Metz kein eigenthümliches Mineral, sondern ein durch ein graulich-grünes Bindemittel verkittetes Brauneisenstein-Bohnerz; indessen hat Beudant (3) mit dem Namen Berthierin nicht das ganze Gemenge, sondern ein darin enthaltenes, von Berthier analysirtes (4), wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Eisenoxydul bezeichnet.

Nach A. Kenngott (5) ist der Baralit von Côte du Nord in Frankreich ein poröses, etwas schieferiges, grünlichschwarzes und undurchsichtiges, wasserhaltiges Silicat von Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, dessen Blasenräume mit erdigem Magneteisen erfüllt sind.

Mit dem Namen Tachyaphaltit bezeichnete Weibye (6) ein neues, von ihm im Granit bei Krageröe in Begleitung von braunem Titanit entdecktes, dem Zirkon ähnliches Mineral. Es erscheint in kleinen kurzen und dicken tetragonalen Krystallen von der Form P. m P.  $\infty$  P.  $\infty$  P.  $\infty$ ,

Tachyaphaltit.

Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 633.
 (2) Wien. Acad. Ber. X, 295.
 (3) Beudant, Traité de Min., 2.
 edit., II, 128.
 (4) Ann. ch. phys. [2] XXXV, 258.
 (5) Wien. Acad. Ber. X, 289.
 (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 160; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 232; Pharm. Centr. 1853, 156; J. pr. Chem. LVIII, 377; Jahrb. Miner. 1853, 595.

Trachyaphaltit. an denen er P in der Polkante = 110° und m P in derselben Kante annähernd = 50° bestimmte. Theilbarkeit ist nicht vorhanden. Der Bruch ist muschlig, die Bruchstücke sind dunkel röthlichbraun, metallähnlich, glasglänzend und kantendurchscheinend. Der Strich ist isabellgelb, die Härte = 5,5 und das spec. Gew. = 3,6. Vor dem Löthrohr wird das Mineral weiß, schmilzt aber nicht. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, welches etwas Fluor enthält. Von Chlorwasserstoffsäure oder beim Schmelzen mit kohlens. Natron wird es nur unvollständig zersetzt, vollständig aber beim Schmelzen mit saurem schwefels. Natron. N. J. Berlin erhielt bei der Analyse folgende Resultate:

SiO<sub>3</sub> ZrO ThO Fe<sub>3</sub>O<sub>5</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>5</sub> HO Summe 84,58 38,96 12,32 3,72 1,85 8,49 99,92

Aus Mangel an Material konnte Berlin die erhaltene Thorerde, deren schwefels. Salz sich beim Kochen nicht aus der Lösung schied, nicht genauer untersuchen, und betrachtet es als unentschieden, ob dieselbe wirklich Thorerde, oder vielleicht eine der von Svanberg im Eudialyt gefundenen Erden (1) sei.

Erdmannit.

٠.,

Ein derbes dunkelbraunes, in dünnen Splittern durchscheinendes, glasglänzendes Mineral von 3,1 spec. Gew., von Esmark als Erdmannit bezeichnet und angeblich von der Insel Stoköen bei Brevig stammend, gab folgende Resultate bei einer von Blomstrand (2) ausgeführten approximativen Analyse:

HO und SiO, CaO CeO, LaO MnO Al,O, FeO YO Verlust Summe 81,85 6,46 84,89 11,71 8,52 0,86 1,43 4,28 100,00

Silicate mit

Hydraten. son als Baltimorit bezeichneten Chrysotils von Baltimore
(Baltimorit.)
(Baltimorit.)
(Baltimorit.)

Pogg. Ann. LXVI, 309. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 162;
 im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 106; Pharm. Centr. 1853, 156;
 J. pr. Chem. LVIII, 378. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt,
 IV. Jahrg., Nr. I, 155.

8iO, Al,O, \*) CaO MgO HO \*\*) Summe 27.15 18.54 15.08 26,00 18,23 100,00 \*) nebst Spuren von Eisenoxyd. - \*\*) aus dem Verlust bestimmt.

Chrysotil. (Baltimorit.) (Berghola.)

Nach sorgfältiger Vergleichung aller im Wiener Hofineralien-Cabinet befindlichen Handstücke des Bergholzes n Sterzing unter einander und mit anderen faserigen Siaten ist Kenngott (1) zu dem Schluss gelangt, dass daslbe wahrscheinlich veränderter Chrysotil sei. rünglich grüne Mineral habe Magnesia verloren und sei Folge höherer Oxydation des Eisens braun und leichter worden. Das spec. Gew. des grünlichen Minerals bemmte er = 2,56 und das des braunen = 2,45 bis 2,40. uf seine Veranlassung analysirte C. v. Hauer drei bei 100° trocknete Proben, wobei sich herausstellte, dass in denlben dem geringeren Magnesiagehalt ein größerer Eisenydgehalt entspricht.

	SiO,	Fe,O,	FeO	MgO	CaO	но	Summe
I	49,61	19,86	4,18	9,96	2,54	13,85	100,00
П	49,43	19,57	3,64	12,03	Spur	15,32	99,99
III	52,26	17,49	2,03	13,47	Spur	14,72	99,97

J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben gezeigt, dass serpentin. 1 von Bowen für Nephrit, aber von J. D. Dana (3) (Williamst.) ter der Bezeichnung Bowenit als besondere Mineralspecies fgeführtes durchscheinendes apfelgrünes Mineral von nithfield identisch mit Serpentin ist. Die Analyse gab die ben Ia, b, c stehenden Resultate, denen wir neben II e früher von Bowen erhaltenen beisetzen. owen gefundene Kalk rührt nach Smith und Brush n Kalkstein oder Tremolit her, welche das Mineral gleiten. - Nach Smith und Brush ist auch Sheir d's Williamsit, wie von Hermann (4) schon früher

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 388; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, . Jahrg., Nr. III, 630; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 902. — (2) Sill. 1. J. [2] XV, 212; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 165; Pharm. Centr. 53, 361; Jahrb. Miner. 1854, 189. — (8) J. D. Dana's System of n., 3 edit., 265; Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 73. - (4) Vgl. resber. f. 1851, 804.

Serpentin.
(Bowenit.)
(Williamsit.)

gezeigt wurde, identisch mit Serpentin. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind nachstehend neben III a, b mitgetheilt. — Einen grünlich-weißen Serpentin von Härte 3,5 von Ham in Canada (vgl. IV), und ein graulich-grünes, für Serpentin ausgegebenes Mineral von 2,652 bis 2,658 spec. Gew. von Ireland in Canada (vgl. V), hat T. S. Hunt (1) analysirt.

	SiO,	$Al_3O_3$	MgO	CaO	FeO	NiO	но	Summe
Ia	42,20	Spur	<b>42,5</b> 0	Spur	1,56	_	13,28	99,54
b	42,56	Spur	48,15		0,95	<del></del> ·	12,84	99,50
c	42,10	Spur	41,23	1,90	1,11	_	12,77	99,11
II	44,69	0,56	34,63	4,25	1,75	_	13,42	99,30
IIIa	41,60	Spur	41,11	_	3,24	0,50	12,70	99,15
b	42,60	Spur	41,90	_	1,62	0,40	12,70	99,22
IV	43,4	3,6 *)	40,0		_	-	13,0	100,0
V	43,70	23,00 *)	23,46	_	_	_	11,57	101,78
	•)	Nebst Eisene	xyd.					

Hydrophit. (Jenkinsit.) J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben Shepard's Jenkinsit (3), der im äußeren Ansehen dem Hydrophit sehr ähnlich sein soll, analysirt, nachdem sie das Mineralpulver unter Wasser sorgfältig von beigemengtem Magneteisen gereinigt hatten.

Smith und Brush berechnen hieraus die unwahrscheinliche Formel 9 RO, 4 SiO<sub>3</sub> + 7 HO, da aber das Sauerstoffverhältnis von RO: SiO<sub>3</sub>: HO sich aus dem Mittel beider Analysen = 2,12:3:1,76 ergiebt, so dürste das Mineral wohl wirklich Hydrophit sein, dessen Formel = 2 RO, SiO<sub>3</sub> + 2 HO = RO, SiO<sub>3</sub> + RO, 2 HO ist

Gränerde.

Sartorius von Waltershausen (4) analysirte eine intensiv grüne Grünerde aus Zeolith-Mandeln vom Beru-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 436, aus Logan's Report of the Lake Sup. Reg.; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 368. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI. 369; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 176; Pharm. Centr. 1854, 166. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 875 — (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 301.

rd (Ia, b) und eine etwas heller gefärbte Grünerde von Grünerde. 177 spec. Gew. vom Eskifiord in Island (II).

Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> CaO MgO FeO NaO KO HO Summe SiO, 4.93 1,38 4,26 52,03 25,53 6,03 5.18 99,34 4,96 1,39 5,21 52,36 4,29 25,70 6,07 99,98 60,08 5,28 0,09 4,95 15,72 2,51 5,03 4,44 98,40

Sartorius v. Waltershausen berechnete hieraus ch Scheerer's Theorie der polymeren Isomorphie die rmel (RO), (SiO<sub>3</sub>).

F. A. Genth (1) hat in einem metamorphischen Gein am Potamacflus unweit von Harpers Ferry in Besitung von Quarz und Magnesit ein neues, mit Sandrger's Aphrosiderit verwandtes Mineral entdeckt und venit genannt. Dasselbe stellt ein settig anzufühlendes olingrünes, perlmutterglänzendes Aggregat seiner, nach einer chtung spaltbarer Schüppchen dar, dessen Härte = 2,5 d dessen spec. Gew. = 3,197 gefunden wurde. Der uch ist etwas muschlig, der Strich blass-olivengrün. Vor m Löthrohr schmilzt es leicht zu einem eisenschwarzen ignetischen Korn. Im Kolben giebt es Wasser und von ilorwasserstossäure wird es leicht zersetzt. Eine unter enth's Leitung von P. Keyser ausgeführte Analyse b die nachstehenden Resultate:

O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub> FeO MgO CaO NaO KO HO Summe ,21 15,59 13,89 34,58 1,26 0,36 0,41 0,08 10,59 99,97

Genth berechnete hieraus die Formel 2 (3 RO, SiO<sub>3</sub>) 3 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub> + 6 HO, wonach sich der Owenit vom hrosiderit dadurch unterscheidet, dass er von der Verdung 3 RO, SiO<sub>3</sub> ein Drittel weniger enthält (2).

Einen mit Quarz verwachsenen Stilpnomelan von der sulpnomeube Friederike bei Weilburg analysirte Siegert (3) ter Rammelsberg's Leitung.

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> CaO MgO HO Summe 42,07 4,92 41,98 1,67 0,94 8,47 100,05

53

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 167; im Auss. J. pr. Chem. LX, 376.
(2) Vol. Jahresber. f. 1850. 739. — (8) Rammelsb. Handw.

<sup>(2)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1850, 739. — (8) Rammelsb. Handw., Suppl., 280.

Kämmererit.
(Rhodophyllit.)
(Rhodochrom.)
(ChromChlorit.)

Der Kämmererit von Texas in Lancaster-County ist von F. A. Genth (1) (Ia, b), von T. H. Garrett (2) (II) und von J. L. Smith und G. J. Brush (3) (III a, b) analysirt worden. Das von Genth analysirte Mineral stellte sechsseitige, perlmutterglänzende, biegsame, aber nicht elastische Blättchen dar, von pfirsichblüthrother, grauer oder silberweifser Farbe, von Härte 2,5 und von 2,617 spec. Gew. Er hatte dasselbe zuerst für neu gehalten und als Rhodophyllit bezeichnet, bis er sich nach Ansicht der später erhaltenen, von Hermann (4) ausgeführten Analysen überzeugte, dass das Mineral mit Kämmererit und Rhodochrom Nach Smith und Brush gehört hierzu auch identisch sei. Hermann's Chrom-Chlorit, der nichts anderes ist als eine shellere Varietät des Kämmererits, welchen Garrett irrthümlich für rhombisch hält (5).

SiO,	Al,O,	Cr,O,	Fe,O,	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
				=	-	35,22	0,10	0,28	13,12	101,09
33,41		18,15		-	-	35,86	0,10	0,28 *)	12,79	100,59
37,65	11,82	3,60		2,49	4,11	24,97	_	_ `	13,58	98,89 †)
33,26	10,69	4,78	1,96	-	-	35,93	0,	35	12,64	99,61
33,30	10,50	4,67	1,60	-	-	36,08	0,	35	13,25	99,75
	32,98 33,41 37,65 33,26	32,98 11,11 33,41	32,98   11,11   6,85   33,41   18,15   37,65   11,82   3,60   33,26   10,69   4,78	32,98   11,11   6,85   1,48 33,41   18,15 37,65   11,82   3,60   — 38,26   10,69   4,78   1,96	32,98   11,11   6,85   1,48	32,98   11,11   6,85   1,43	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	33,41	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

•) Lithionhaltig. - +) Nebst 0,67 Nickeloxyd.

Silicate
mit Fluoriden,
Boraten,
Titanaten,
Carbonaten und
Phosphaten.
Chondrodit.

Nach J. D. Dana (6) zeigt sich die Uebereinstimmung der Krystallform des Chondrodits mit der des Humits so nahe, als es die Unebenheit der Flächen des von ihm beschriebenen Chondroditkrystalls (7) und die Abweichungen der drei Humittypen unter einander selbst erwarten lassen. Es entsprechen den Flächen M am Chondrodit die Flächen i², i und i² der Humittypen I, II, III (=  $\frac{1}{2}$   $\bar{P}$   $\infty$ ,  $\frac{1}{2}$   $\bar{P}$   $\infty$  und  $\frac{1}{4}$   $\bar{P}$   $\infty$ ) (8), die Flächen  $\bar{e}$  den Flächen  $\bar{n}$ 3 des

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 438 und XVI, 169, aus Proceed. Acad. Nat. Sc. Philad. 1852, 117; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 447 und LX, 277. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 361. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 47; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. Centr. 1853, 821. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 805. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 876. — (6) Sill. Am. J. [2] XV, 448. — (7) J. D. Dana's Syst. of Min., 3. edit., 280. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1851, 807.

Humits III, die Flächen e den Flächen r<sup>4</sup> oder r<sup>5</sup> (kein Humittypus angegeben), und die Flächen zwischen o und o<sup>2</sup> des Humits I fallenden Prisma.

Einen derben Datolith von Isle Royal im Obersee (I) hat J. D. Whitney (1), und den bekannten schönen Datolith von Andreasberg (II) hat Kerl (2) analysirt.

J. L. Smith und G. J. Brush (3) erhielten bei der Danburtt. Analyse des Danburits ganz andere Resultate, als H. Erni (4). Sie fanden zwar denselben Gehalt an Kieselsäure und Kalk, aber statt der Alkalien eine bedeutend größere Quantität Borsäure, und vermuthen daher mit Recht, daß Erni zuder Bestimmung der Alkalien aus Versehen von dem den Danburit begleitenden und diesem sehr ähnlichen Feldspath genommen habe.

Smith und Brush berechnen hieraus die Formel 3 CaO,  $2 \text{SiO}_3 + 3 \text{BO}_5$ ,  $2 \text{SiO}_3$ , und schreiben die Formel des Datoliths = 6 CaO,  $2 \text{SiO}_3 + 3 \text{BoO}_5$ ,  $2 \text{SiO}_3 + 3 \text{HO} = 2$  (3 CaO, SiO<sub>3</sub>) + 3 BoO<sub>3</sub>,  $2 \text{SiO}_3 + 3 \text{HO}$ . Man könnte demnach den Datolith als eine Verbindung von Danburit mit 3 Aeq. Kalkhydrat betrachten.

\* N. J. Berlin (5) erhielt bei der Analyse des Mosan-Mosandrit. dessen spec. Gew. er = 3,02 bis 3,03 fand, folgende Resultationals Mittel mehrerer Bestimmungen:

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 435, aus Forster u. Whitney, Report on the Lake Superior Region, II, 101. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 93, aus d. berg- und hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 172; Pharm. Centr. 1854, 164. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 747. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 156; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 170; Pharm. Centr. 1853, 154; J. pr. Chem. LVIII, 252; Jahrb. Miner. 1858, 600.

SiO, TiO, Ce<sub>2</sub>O, \*) Fe<sub>2</sub>O, MgO CaO KO NaO HO Summe 29,93 9,90 26,56 1,88 0,75 19,07 0,52 2,87 8,90 100,33 \*) Im Gemenge mit Lanthau und Didymozyd.

Eisenoxyd und Magnesia enthielten etwas Mangan.

Cancrinit.

N. v. Kokscharow (1) hat in einem Handstück grobkörnigen Granits aus der Graphitgrube Marienskoy, 400Werst von Irkutsk im Tunkinskischen Gebirge, neben Kalkspath, Zirkon, Moroxit und Magneteisen ein gelbes Mineral gefunden, welches sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem Cancrinit von Litchfield in Nordamerika (2) erwies. Die Härte bestimmte Kokscharow = 5,5 und das spec. Gew. = 2,446 bis 2,453. Eine von Struve ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> CaO NaO CO<sub>3</sub>, HO Summe 38,33 28,55 4,24 20,37 8,51 100,00

Nach A. Kenngott (3) rührt die rothe Farbe des Cancrinits von Miask am Ural von kleinen Eisenglanzblättehen her. Außerdem enthält derselbe zahlreiche lineare weiße Kryställehen in paralleler Lage.

Wasserhaltiges Silicat und Phosphat. Als neue Mineralspecies beschrieb A. Kenngott (4) ein im K. K. Hof-Mineraliencabinet zu Wien befindliches, aus Italien, vielleicht von Baveno stammendes Mineral. Es ist dem Apatit ähnlich, grünlich-weingelb, durchscheinend, wachsartig glasglänzend, spröde, von Härte 5,5 und von 2,968 spec. Gewicht. Ein Handstück zeigte zwei Krystallflächen und unvollkommene Blätterdurchgänge, deren Lage nicht bestimmbar war. Vor dem Löthrohr schwillt das Mineral etwas an und schmilzt leicht zu einem farblosen phosphorescirenden Glas. Von Borax und Phosphorsalz wird es zur klaren farblosen, bei dem Erkalten weißs zur klaren farblosen, bei dem Erkalten weißs zur klaren farblosen, bei dem Erkalten weißs zur klaren farblosen. Von Schwefelsäure wird das Mit vollkommen zersetzt, aber von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung:

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XC, 613; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 36; J. pr. Chem. LXI, 124. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1201. — (8) Wien. Acad. Ber. X, 290. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 298.

**8i0.** ALO. CaO NaO PO. HO Summe 5,30 34,23 38,42 7,72 6,72 6,00 98,39

Wasserhaltiges Silicat bau Phosphat.

in nachgewiesener Gehalt an Fluor konnte wegen Manals an Material nicht quantitativ bestimmt werden. nalyse führt nach Kenngott weder im Ganzen, noch ich Abzug von Phosphorsäure und Kalk als Apatit zu ner annehmbaren Formel, jedoch spreche das Aussehen s Minerals nicht für ein Gemenge.

Bei der Analyse honiggelben bis nelkenbraunen kry- Titanato, allisirten Sphens von Grenville in Canada, dessen spec. ew. er = 3,49 bis 3,51 bestimmte, fand T. S. Hunt (1) 1,00 pC. Titansäure, 31,83 Kieselsäure und 28,31 Kalk. er Glühverlust betrug 0,40 pC. - Nach J. D. Dana (2) ire Sphen homoeomorph mit Euklas.

E. J. Chapman (3) untersuchte Wolframbleierz, welies von Coquimbo in Chili stammte. Dasselbe stellte blass lblich-graue Krystalle von der Form P.P∞ dar, von 37 spec. Gew. und Härte = 3. Die Analyse ergab 1,50 pC. Wolframsäure auf 33,26 Bleioxyd und 6,37 Kalk. zi einer anderen Bestimmung der Wolframsäure wurden ,84 pC. erhalten.

Wolfram-

miate. Sphen.

Carrière (4) fand in krystallisirtem Scheelit von 35 spec. Gew. von Framont 80,35 pC. Wolframsäure und .40 Kalk.

Damour (5) hat die Analyse des Romëit's (6) mit Antimoner größeren Quantität des Minerals, dessen spec. Gew. Arseniste, 4,675 bis 4,714 fand, wiederholt, wobei das Mineral Romein. r Bestimmung des mit dem Antimon verbundenen Sauer offs asserstoffgas erhitzt und das gebildete Wasser wogen wurde.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 442, aus Logan's Report 118. — (2) Sill. a. J. [2] XVI, 96; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 880. — (8) Phil. g. [4] VI, 120; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 190. — (4) Jahrb. Miner. 53, 838, aus Bullet. géolog. X, 15. — (5) Ann. min. [5] III, 179. — Ann. min. [3] XX, 247; Dufrénoy's Traité de Min., II, 297.

Bomeit. O 8b Fe MnO CaO SiO, Rückstand \*) Summ (Romein.) 15,82 62,18 1,81 1,21 16,29 0,96 1,90 99,6

Es verhalten sich nach Abzug von 0,374 Sauerstoff zur Berechnung von Eisenoxydul die Aequivalente Antimon, Sauerstoff zu Antimon, und Sauerstoff zu den Basen RO = 2,18: 8,73: 3, wonach sich nicht wohl eine andere Formel bilden läfst, als die von Damour vorgeschlagene  $3 \text{ RO} + \text{SbO}_4 + \text{SbO}_5$ , welche wohl richtiger = 2 (3 RO,  $\text{SbO}_5$ ) +  $\text{SbO}_5$ ,  $\text{SbO}_5$  zu schreiben wäre.

Lindackerit.

Als Lindackerit bezeichnete W. Haidinger (1) ein neues Mineral, welches von J. F. Vogl neben Kobaltblüthe und Nickelblüthe in den alten verlassenen Bauen der Eliaszeche zu Joachimsthal entdeckt worden ist. Es erscheint hach Vogl in durchscheinenden, glasglänzenden, span- bis apfelgrünen, rosettenförmig gruppirten, länglich rhomboldischen Täfelchen von blafsgrünem bis weißem Strich, Härte 2 bis 2,5 und von 2,0 bis 2,5 spec. Gewicht. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, arsenige und schweflige Säure. Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt es Arsenikgeruch und schmilzt zur schwarzen Masse. Mit Borax und Phosphorsalz giebt es Kupferreaction. Kochendes Wasser löst dasselbe theilweise, verdünnte Chlorwasserstoffsäure gänzlich.— Die Analyse, von Lindacker ausgeführt, gab folgende Resultate:

AsO, SO, CuO NiO FeO HO Summe 28,58 6,44 86,84 16,15 2,90 9,82 99,78

Lindacker berechnete hiernach die Formel 2 CnQ, 3 AsO<sub>3</sub> + NiO, 3 SO<sub>3</sub> + 7 HO.

Skorodit.

Nach N. v. Kokscharow (2) kommt bei der Ber Swaker Hütte, 15 Werst von Katharinenburg, Skorodit in schönen Krystallen vor, von gleicher Form wie die aus Sachsen.

Bisensinter. C. F. Rammelsberg (3) analysirte einen braunen

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 552. — (2) Besonderer Abdruck aus d. Verhandl. d. k. R. min. Gesellschaft zu St. Petersb., 1852 bis 1853. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 102.

durchsichtigen Eisensinter aus der Grube Stamm-Asser bei Eisensinter. Schwarzenberg:

> SO. AsO<sub>5</sub> Fe,O, HO \*) Summe 26,70 34,85 24,54 100,00 \*) Aus dem Verlust bestimmt.

Rammelsberg berechnete hieraus die Formel 2 Fea O.  $3 SO_3 + 2 (Fe_2O_3, AsO_5) + 24 HO.$ 

Nach J. F. Vogl (1) kommt der Lavendulan auch auf Lavendulan. den alten Bauen der Eliaszeche bei Joachimsthal vor, und J. Lindacker fand übereinstimmend mit Plattner, dass derselbe im Wesentlichen ein wasserhaltiges Arseniat von Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Kalk ist.

Nach C. U. Shepard (2) kommt bei Norwich in Massachusetts krystallisirter Triplit vor, und es sollen die Krystalle dem monoklinometrischen System angehören. Nach dieser Ansicht bezeichnet, wären sie Combinationen von  $\infty$  P .  $\infty$  P n .  $\infty$  P  $\infty$  . (n P  $\infty$ ) und 0 P. Die Messung mittelst Reflexionsgoniometers ergab ∞ P = 130° 45′ bis 131°15′;  $\infty$  P:  $\infty$  P n = 167°; 0 P:  $\infty$  P  $\infty$  = 96° und  $0 P : (n P \infty) = 108^{\circ}$ . Nach J. D. Dana, der überhaupt die Richtigkeit dieser Messungen bezweifelt, ist jedoch die Neigung von  $0 P : \infty P \infty$  bei vielen Krystallen = 90° und gehören die Krystalle dem rhombischen System an, wofür auch die bekannten Spaltungsrichtungen sprechen (vgl Triphyllin, S. 840).

Nach N. v. Kokscharow (3) gehört der Fischerit nicht Fischerit. dem hexagonalen, sondern dem rhombischen System an und stellt Combinationen von  $\infty$  P .  $\infty$  P  $\infty$  . 0 P,  $\infty$  P . ∞ P 2.0 P oder von ∞ P. ∞ P 2. ∞ P ∞ .0 P dar. 'Die Neigung von ∞ P bestimmte er mittelst des Reflexionsgoniometers an einem deutlich spiegelnden Krystall =118°32',5 und diejenige von  $\infty \, \breve{P} \, 2 = 99^{\circ} \, 56'$ ; beide Winkel im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen.

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 555. -

<sup>(2)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 445, aus Proc. of the Amer. Assoc. VI, 234. —

<sup>(3)</sup> Materialien (vgl. 8. 787), 31; im Auss. Sill. Am. J. [2] XV, 449.

Lazulith.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten Lazulith aus Sinclair-County in Nord-Carolina, wo derselbe in großer Menge in Begleitung von Cyanit vorkommt. Das spec. Gew. war = 3,122.

PO, Al,O, FeO MgO HO 8iO. Summe 81,22 8,29 10,06 99,70 43,38 5,68 1,07 П 44,15 82,17 8,05 10,02 5,50 1,07 100,96

Das Sauerstoffverhältnis von RO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: PO<sub>5</sub>: HO ist hiernach = 6:15,33:25,18:5,14, wonach Smith und Brush die Formel 2 (3 RO, PO<sub>5</sub>) + 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 PO<sub>5</sub> + 5 HO bildeten.

Kryptolith.

A. Kenngott (2) glaubt das Vorkommen des Kryptoliths im Apatit aus der übereinstimmenden Zusammensetzung beider erklären zu können, indem der Kryptolith, wenn man das Cer als Oxydul berechne, bis auf den Gehalt an Fluorverbindung die Zusammensetzung des Apatits habe; Wöhler hat aber selbst schon den bei der Analyse des Kryptoliths erhaltenen Ueberschufs der höheren Oxydation des Ceroxyduls beim Glühen desselben erklärt und die Formel 3 CeO + PO<sub>5</sub> berechnet.

Triphyllin.

Nach A. Kenngott (3) ist das in C. U. Shepard's Treatise on mineralogy, 3. edit., als Triplit von Norwich in Massachusetts aufgeführte Mineral nicht Triplit, sondern eine Pseudomorphose nach einem ursprünglich wasserfreien Phosphat von Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Lithion. Von C. U. Shepard selbst an das K. K. Hof-Mineraliencabinet in Wien gesandte monoklinometrische Krystalle von der Form  $\infty$  P. ( $\infty$  P m). 0 P tragen unverkennbar die Spuren der Umwandlung. Kenngott bestimmte daran  $\infty$  P = 132° bis 135° im klinodiagonalen Hauptschnitt, ( $\infty$  P m) = 88° bis 90° im orthodiagonalen Hauptschnitt und  $\infty$  P: 0 P = 93° bis 96°. (Nach W. J. Craw (4) ist das Mineral vielleicht zersetzter Triphyllin.

Sill. Am. J. [2] XVI, 870; im Auss. J. pr. Chem. LXI, 177;
 Pharm. Centr. 1854, 166. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 607, — (8) Wien.
 Acad. Ber. X, 611. — (4) Jahresber. f. 1850, 756; vgl. auch Triplit (8, 839)

Hierfür spricht außer den ähnlich liegenden Spaltungsrichtungen auch das Sauerstoffverhältnis von PO<sub>s</sub>: RO, welches Craw's Analyse I = 5:2,448, also nahe = 5:3 ergiebt, wenn man Mangan und Eisen als Oxydul berechnet.)

A. Kenngott (1) beobachtete, dass vor dem Löthrohr Pyromorphit. geschmolzener Pyromorphit bei dem Wiedererkalten in Formen des regelmäßigen Systems krystallisirte. Er erhielt ∞ O und m O m. ∞ O ∞. (Es ist möglich, dass, nach Verlust der Fluor- und Chlorverbindung, das zurückbleibende Phosphat dem regelmässigen System angehört; nach G. Rose (2) sind indess die Polyeder des nach dem Schmelzen wieder erstarrten Pyromorphits unsymmetrische Aggregate einer großen Menge einzelner. Krystalle.)

Landpatit von Faldigl (I) ist von Joy (3) und em röthlich-weißer, durchscheinender, nadelförmiger Apatit von 3,565 spec. Gew. von Schlackenwalde (II) ist von C. F. Rammel \$ (4) analysirt worden:

Fe,O, Summe 0,05 48,01 0.09 98,89 0,27\*)0,05 \*) nebst Manganoxyd.

ŧ

Ein bedeutendes Lager, welches Blöcke bis über 200 Pfd. schwer von fast farblosem, durchscheinendem, oft spaltbarem Apatit liefert, ist nach W. T. Blake (5) bei Hundstown, Essex-County in New-York entdeckt worden.

· Als wahrscheinlich neue Mineralspecies hat A. Da- vuorspath. mour (6) mit dem Namen Castelnaudit ein im diamantführenden Sande aus Bahia gefundenes Mineral bezeichnet. Es erscheint in weisslich-grauen bis blassgelben, fettartigdiamantglänzenden, nach einem tetragonalen oder vielleicht rhombischen Prisma spaltbaren Körnern von Härte 5. Ein Kryställchen zeigte zwei größere und zwei einander gegenüber liegende kleinere Pyramidenflächen mit Winkeln von

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. X, 180; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 570. - (2) Pogg. Ann. LXXXV, 294. - (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 51, aus Joy's Chem. researches, Göttingen 1858, 41. - (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 52. - (5) Sill. Am. J. [2] XIV, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 246. — (6) Instit. 1853, 78.

124°23',5 in den Polkanten und von 96°35' und 98°20' über die Polecke gemessen. Vor dem Löthrohr entfärbt sich das Mineral ohne zu schmelzen, mit Borax und mit Phosphorsalz giebt es im Oxydationsfeuer farblose Perlen, und in Schwefelsäure löst es sich sowohl vor als nach dem Glühen. Eine qualitative Analyse ergab, daß dasselbe ein wasserhaltiges Phosphat von Yttererde ist. — Damour erinnerte selbst an Xenotim (Ytterspath), und in der That weisen alle Eigenschaften bis auf den vielleicht unwesentlichen Wassergehalt auf diesen hin.

Seleniit. Onofrit. F. Köhler (1) bezeichnete als Onofrit ein erdiges, stroh- bis citrongelbes Mineral, welches mit Quecksilber-hornerz und gediegenem Quecksilber zu San Onofrio in Mexico vorkommt. Die Untersuchung ergab, daß tasselbe selenigs. Quecksilberoxydul ist.

Bulfate. Bleivitriol. N. v. Kokscharow (2) hat einen sehr schönen Bleivitriolkrystall von Monte-Poni, Prov. d'Igle in Sardinien gemessen, wobei das Fadenkreuz eines zweiten Fermohrs als gespiegelter Gegenstand benutzt werden konnte. Die Resultate sind folgende:  $\bar{P} \infty = 103^{\circ}43'30''$ ,  $\bar{P} \infty = 75^{\circ}35'30''$ , beide im basischen Hauptschnitt,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 119^{\circ}13'0''$  und  $\bar{P} \infty : \bar{P} 2 = 142^{\circ}8'0''$ . Aus den ersteren Winkeln berechnete Kokscharow das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und zur Brachydiagonale = 0,77556: 1:0,60894, woraus für P im makrodiagonalen Hauptschnitt 89° 38'0'', im brachydiagonalen Hauptschnitt 128° 48' 56'' und im basischen Hauptschnitt 112° 18' 26'' folgt.

Cölestin.

In krystallisirtem Cölestin von Ischl in Oberöstreich fand C. v. Hauer (3) 55,96 pC. Strontian, 43,82 Schwefelsäure, 0,41 Wasser und Spuren von Eisenoxyd.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 146; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 180; J. pr. Chem. LIX, 168; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 275. — (2) Materialien (vgl. S. 787), 34; im Ausz. Pogg. Ann. XCI, 156; Instit. 1854, 111. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. II, 897.

In Breithaupt's(1) Allomorphit (Varietät des Schwer-Schwerz-Sc spaths) von Unterwirbach bei Saalfeld fand C. v. Hauer (2) (Calastro) 63,34 pC. Baryt, 33,99 Schwefelsaure und 0,29 Wasser. baryt.)

Nach einer von Heidingsfeld (3) in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführten Analyse einer von Shepard selbst erhaltenen Probe Calstronbaryt von Schoharie in New-York, ist dieses Mineral nichts als ein strontianund kalkhaltiger Schwerspath.

> 80. BaO 8r0 CaO Fe,O, Summe 36,91 54,58 4,01 2,52 1,83 99,85

Shepard (4) hatte 22,30 pC. kohlens. Strontian und 12,50 kohlens. Kalk neben 65,55 schwefels. Baryt darin gefunden. Das von ihm untersuchte Mineral war demnach ein Gemenge.

Nach A. Kenngott (5) ist Thomson's Sulphato- Sulphato-Carbonate of Barytes keine Pseudomorphose nach Schwer- of Barytes. spath oder Witherit, sondern eine wahre Mineralspecies. Die großen Krystalle des Minerals von der hexagonalen Combination  $\infty$  P. P sind nach seiner Untersuchung Aggregate sehr kleiner, homolog gruppirter Kryställchen, welche Combinationen einer sehr stumpfen hexagonalen Pyramide mit zugeschärften Mittelkanten darstellen. Messung mittelst des Reflexionsgoniometers ergab deren Polkanten annähernd = 160° und die Mittelkanten zwischen 37 und 38°.

Nach H. J. Brooke (6) kommt zusammen mit Glau- Thenardit. berit und Tiza (Hayesine) zu Tarapaca auch Thenardit vor. Eine von A. Dick ausgeführte Analyse gab 42,37 pC. Natron, 55,11 Schwefelsäure und 2,19 unlöslichen Rückstand.

Nach A. Kenngott (7) kommt der Glauberit in den Brongniartin. östreichischen Staaten wahrscheinlich nicht vor, denn alle

(1) Breithaupt's Handb. d. Min., II, 198. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 152. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 206. — (4) Sill. Am. J. XXXIV, 161. — (5) Wien. Acad. Ber. XI, 752. — (6) Phil. Mag. [4] V, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LlX, 362. — (7) Wien. Acad. Ber. XI, 386.

im K. K. Hof-Mineraliencabinet in Wien befindlichen, als Glauberit bezeichneten Handstücke aus Oestreich erwiesen sich äls Polyhalit, bis auf ein einziges, dessen Abstammung von Ischl Kenngott bezweifelt. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab für diesen Glauberit 20,37 pC. Kalk, 21,60 Natron und 57,52 Schwefelsäure nebst 0,51 beigemengten Chlornatriums (1).

Gype.

A. Kenngott beschrieb eine eigenthümliche Verwachsung von faserigem mit blätterigem Gyps (2); zwei Gypskrystalle mit Flächen (wahrscheinlich Zwillingsflächen) im Inneren, die eine die schärferen Combinationskanten von  $\infty$  P. — P verbindend, die andere in der Richtung der stumpferen Combinationskanten von  $\infty$  P. — P liegend (3); einen eigenthümlich gekrümmten (4) und einen eigenthümlich gebildeten Krystall (5); einen Krystall mit beweglicher Luftblase (6); einen Vierling nach  $\infty$  P (7) und einen Drilling, nach  $\infty$  P  $\infty$  verwachsen (8). Das spec. Gew. des Gypses bestimmte Kenngott (9) als Mittel von 15 Wägungen verschiedener Varietäten = 2,317.

Polyhalit.

C. v. Hauer (10) analysirte fleischfarbigen dickstänglichen Polyhalit von Hallstadt (I) und fleischfarbigen blätterigen, stark perlmutterglänzenden Polyhalit von Ebensee (II), beide vorher bei 100° getrocknet.

**50**, CaO MgO KO Fe,O, HO Summe 47,45 23,23 3,83 8,00 4,82 7,34 Spur 5,58 100,25 II 53,28 10,33 25,19 4,51 0,09 6,05 100,00 0,14 0,41 Kenngott berechnete hiernach die Formel 2 [3 (CaO, MgO, KO) 2 SO<sub>3</sub>] + 3 HO, 2 SO<sub>3</sub> = 2(RO, SO<sub>3</sub>) + HO.

Für einen rothen Polyhalit fand Joy (11) folgende Zusammensetzung:

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1849, 776. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 561. — (3) Daselbst, XI, 291 u. 379. — (4) Daselbst, XI, 378. — (5) Daselbst, XI, 381. — (6) Daselbst, XI, 380. — (7) Daselbst, XI, 293. — (8) Daselbst, XI, 382. — (9) Daselbst, XI, 380. — (10) Wien. Acad. Ber. XI, 383; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 682; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 899. — (11) Joy's misc. chim. researches, Göttingen 1853, 46; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 194.

CaO, SO<sub>2</sub> MgO, SO<sub>3</sub> KO, SO<sub>3</sub> NaO, SO<sub>3</sub> FeO NaCl HO Summe 42,78 19,05 28,11 0,75 0,36 1,75 6,41 99,21

Nach einer von L. D. Gale (1) ausgeführten Analyse ist der in nadelförmigen Krystallen bei Alum Point am großen Salzsee vorkommende Alaun Manganalaun. Eine umkrystallisirte Probe gab folgende Resultate:

80, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MnO HO Summe 18,0 4,0 8,9 73,0 103,9

Als Jarosit bezeichnete Breithaupt (2) ein neues, bei Jarosit der Zersetzung von Spatheisenstein entstandenes Mineral aus dem Baranco Jaroso der Sierra Almagrera in Spanien. Es erscheint in nach O. R. spaltbaren gelb-braunen Rhomboëdern von 3,256 spec. Gew., bei deren Analyse Th. Richter folgende Resultate erhielt:

8O<sub>8</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KO HO Summe 28,8 52,5 1,7 6,7 °) 9,2 98,9 °) Mit sehr wenig Natron.

Rammelsberg berechnete hiernach die Formel [KO, SO<sub>3</sub> + 4 (Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>) + 6 HO] + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HO, und erinnert daran, daß das Gelbeisenerz von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen (3) ähnlich zusammengesetzt sei.

Als Pyromelin bezeichnete F. v. Kobell (4) ein blasspyromelin.
berggrünes erdiges Mineral, welches als krustenartiger
Ueberzug und als Ausfüllung schmaler Klüfte mit gediegenem Wismuth in einem quarzigen Gestein 1825 auf der
Friedensgrube bei Lichtenberg im Baireuthischen vorkam. —
Die qualitative Untersuchung ergab als wesentlichen Bestandtheil wasserhaltiges schwefels. Nickeloxydul, gemengt
mit etwas arseniger Säure. Eine quantitative Untersuchung
konnte aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

P. A. Kotschubey (5) hat ein derbes graulichwei-Carbonate. Ises fettglänzendes und nach einer Richtung deutlich spalt-

tangan alaun.

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 434, aus Stanbury's Report, 420. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 139, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg., 1852, Nr. 5. — (3) Rammelsb. Handw., I, 203. — (4) J. pr. Chem. LVIII, 44, aus d. gel. Anz. d. bayr. Acad.; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 175; Jahrb. Miner., 1853, 836. — (5) Materialien (vgl. S. 787), 76.

bares Mineral auf Brauneisenstein aus dem Nertschinki'schen als Leadhillit erkannt. Die Analyse gab als Mittel von zwei Bestimmungen 26,98 pC. schwefels. Bleioxyd und 73,56 pC. kohlens. Bleioxyd. Das spec. Gew. bestimmte Gadolin = 6,550 und Kokscharow = 6,526.

Alstonit.

Bei der Analyse eines besonders reinen Alstonits erhielt C. v. Hauer (1) 65,71 pC. kohlens. Baryt und 34,29 pC. kohlens. Kalk nebst Spuren von Kieselsäure, wonach der Alstonit genau gleiche Mischungsgewichte von beiden Carbonaten enthält.

(Bicalcareo Carbonate

A. Kenngott (2) hat sich bei der Untersuchung der of Barytes.) im k. k. Hofmineraliencabinet befindlichen Krystalle von Thomson's Bicalcareo - Carbonate of Barytes überzeugt, dass dieses Mineral nur eine Varietät des Alstonits ist, zu welchem es auch Hausmann stellte. Die scheinbaren spitzen hexagonalen Pyramiden sind übrigens nicht, wie Hausmann annahm, Sechslinge, sondern Drillinge von drei spitzen rhombischen Pyramiden, deren gleichnamige Nebenaxen sich unter Winkeln von 60° schneiden. (Als solche sind dieselben auch schon von Dufrénoy (3) gedeutet worden.)

Kalkspath. Arragonit und Sand-

J. Fournet (4) gelangte bei der Untersuchung der Stalactite in den Höhlen von Brudore und Saint-Nizaire zu demselben Schluss, wie Haidinger (5), dass sich nämlich der Kalk zuerst als weiche Masse absetze und erst später krystallinisch werde. — Einen Einschluß von Kalkspath neben Arragonit in Chalcedon (6), sowie einen Einschluß von Kalkspath in Arragonit (7) hat A. Kenngott beschrieben. Das spec. Gew. des Kalkspaths bestimmte er als Mittel von 6 Wägungen verschiedener Kalkspathkry-

<sup>(1)</sup> Wien, Acad. Ber. XI, 991; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 832. - (2) Wien. Acad. Ber. XI, 750. - (8) Dufrénoy, Traité de Min., II, 177. - (4) Compt. rend. XXXVI, 987; vergl. den Bericht über chem Geologie. - (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1221. — (6) Wien. Acad. Ber. XI, 290. — (7) Daselbst, XI, 12.

stalle = 2,943. - Hochstetter (1) verglich die Formen Kalkapath. des Kalkspaths mit denen des regelmässigen Systems in Bandkalk. rhomboëdrischer Stellung. - In den bekannten Sandkalkkrystallen von Fontainebleau fand auch Delesse (2) bis zu 63 pC. Sand (3). Ein ganz gleicher Sandkalk in bis zu 5 Zoll langen Krystallen findet sich nach J. Pearson (4) in großer Menge an der Küste der Bai von Saldanha und der Insel Ichaboe. — Das Kalkspathrhomboëder 4 R fand E. J. Chapman (5) öfters in fossilen Muscheln.

Braunspath von Freiberg (I) wurde von Schmidt (6) Braunspath. und Braunspath von Siegen (II) von Schnabel (7) analysirt.

CaO, CO, MgO, CO, FeO, CO, MnO, CO, 8iO, Summe 56,45 18,89 15,94 0,38 101,75 50,00 34,03 13,26 2,57 0,32 100,18

C. v. Hauer (8) analysirte folgende Varietäten von Ankerit aus den Salzburger Alpen: I und V vom Nickelbergbau im Schwarzleothal, II vom Bergbau Sommerhalte und III, IV vom Bergbau Kohlmannsegg.

FeO, CO, CaO, CO, MgO, CO, Unlöslich. HO, Org. Mat. Summe 18,19 0,90 74,22 5.44 1,25 100.00 п 25,41 47,75 23,50 2,30 1,04 100,00 III 19,76 46,80 100,00 28,53 4,77 0,14 IV 28,33 3,83 100,00 60,00 6,34 1,50 7,56 45,17 34,14 11,62 1,51 100,00 \*) nebst Spuren von Mangan in II, III und V und von Thonerde in V.

In körnigem Bitterkalk (Dolomit) aus dem Serpentin von Bitterspath. Texas, Lancaster-County, fand T. H. Garrett (9) 51,90 pC. kohlens. Kalk, 46,86 kohlens Magnesia und 1,24 Eisenoxyd.

In einer gelben krystallinischen Ausfüllungsmasse eines Talkspath. sehr großen Blasenraums in Melaphyrmandelstein von Tannhof bei Zwickau fand G. Jenzsch (10) 45,36 pC. Magnesia,

Ankerit.

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. B. IX, 830. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 600. (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1222. — (4) Instit. 1853, 392, aus Brit. assoc. for the adv. of science, Hull 1853. - (5) Phil. Mag. [4] VI, 116. - (6) u. (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 68. — (8) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 827. - (9) Sill. Am. J. [2] XV, 334. - (10) Jahrb. Miner. 1853, 585.

Talkspath. (Magnesit.) 2,26 Eisenoxydul, 1,12 Thonerde, 50,79 Kohlensäure und 0,46 Wasser. Das spec. Gew. war = 3,007 bis 3,076. — Nach J. L. Smith und G. J. Brush (1) ist das bisher für faserigen Magnesit gehaltene Mineral aus dem Serpentin von Hoboken faseriger Arragonit.

In derbem Magnesit mit muschligem Bruch von Adolphsthal bei Krumau in Böhmen fand C. v. Hauer (2) 79,00 pC. kohlens. Magnesia, 2,00 kohlens. Kalk, 1,26 kohlens. Eisenoxydul und 16,78 Unauflösliches.

Breunnerit.

Krystallisirten Breunnerit aus dem Tyroler Talkschiefer hat Joy (3) analysirt.

> CO, MgO CaO FeO SiO, Summe 49,17 31,60 1,97 16,09 1,17 100,00

Manganspath. Stein hat auf Klüften von halbzersetztem braunem Porphyr bei Oberneisen unweit Diez in Nassau die von Breithaupt als Himbeerspath bezeichnete Varietät des Manganspaths gefunden, und F. Sandberger (4) bemerkte daran ein bisher noch nicht beobachtetes spitzes Rhomboëder mit Polkantenwinkeln von 68°, welches nach seiner Ansicht = ½ R. wäre.

Eisenspath.

An Eisenspath von Steinheim beobachtete F. Sandberger (5) das Rhomboëder 4 R. Die Polkante fand er = 66°.

C. Schnabel (6) analysirte Eisenspath von der Grube Emma (I) und von der Grube Gute Hoffnung (II) bei Hamm an der Sieg.

MnO, CO, FeO, CO, CaO, CO, MgO, CO, SiO, Summe 74,75 17,00 8,37 0,22 6,64 101.98 II 71,89 19,00 0,41 4,61 5,74 101,65

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 215; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 167; Pharm. Centr. 1853, 362. — (2) Jahrb. d. k. z. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 880. — (8) Rammelsb. Harte, 5. Suppl., 161. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 491; Jahrb. d. Yang. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 9. Heft (1858), 46; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 181. — (5) Jahrb. des Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 9. Heft (1853), 47. — (6) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl., Jahrg. X, 128.

Gellhorn (1) analysirte (auf massanalytischem Wege. vgl. S. 675) I) weißen dichten Galmei von der Planetgrube bei Tarnowitz in Oberschlesien, II) desgleichen von der Mariengrube bei Miechowitz, III) rothen dichten Galmei von derselben Grube, IV) weißen dichten Galmei von der Scharleygrube bei Beuthen, und V) rothen dichten Galmei aus Polen.

	ZnO	CO, *) u. H	O Fe,O,	SiO,	Al,0, u. CaO	Summe
I	49,77	31,22	(	20,48	)	101,47
П	27,02	26,63	10,86	16,58	19,79	100,88
Ш	89,15	30,36	17,40	0,35	12,74	100,00
ΙV	42,12	30,35	1,49	8,42	17,60	99,98
V	48,07	29,48 4,00	3 (	18,03	· )	99,59

\*) Kohlensäure und Wasser als Glühverlust bestimmt.

Auf dem Fludergang der Eliaszeche zu Joachimsthal Uran-Kalk hat J. F. Vogl (2) zwei neue Uranmineralien gefunden, Carbonate. wovon das eine ein wasserhaltiges Carbonat von Uranoxydul und Kalk ist, während das andere, für welches W. Haidinger den Namen Voglit vorschlägt, zugleich noch Kupferoxyd enthält. Das erstere erscheint in kleinkörnigen Aggregaten in Uranpecherz eingesprengt, oder als Ueberzug darauf, ist zeisiggrün, halbdurchsichtig bis durchscheinend mit gelblichgrüner Farbe, glasglänzend und auf Spaltungsflächen perlmutterglänzend. Die Härte ist = 2.5 bis 3. Der Voglit erscheint in kleinen milden perlmutterglänzenden, smaragdgrünen bis lebhaft grasgrünen rhomboidischen Krystallblättchen, ähnlich dem Gyps, mit Winkeln von annähernd 100° und 80°, welche einer der Seiten parallel gestreift und nach Haidinger dichromatisch sind, nämlich apfelgrün polarisirt in einer Linie durch die zwei stumpfen Winkel und dunkel berggrün polarisirt senkrecht darauf. Beide Mineralien sind vor dem Löthrohr unschmelzbar und lösen sich vollständig unter Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure. Die Analyse, von Lindacker ausgeführt, ergab für das erstere Mineral die Meben I stehenden und für das zweite, den Voglit, die neben II stehenden Resultate.

Jahresbericht f. 1868.

<sup>(1)</sup> Pharm. Centr. 1853, 291. - (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. II, 221.

Uran-Kalk		ΩO	CaO	CuO	CO,	HO	Summe
und Kupfer-	I	37,03	15,55	_	24,18	23,24	100,00 *)
Carbonate. (Voglit.)	II	87,00	14,09	8,40	26,41	13,90	99,80
		#) Mit	tel aus dre	i Analysen	1.		

Aus I berechnete Lindacker die Formel UO, CO<sub>2</sub> + CaO, CO<sub>2</sub> + 5 HO, und aus II die Formel 2 (UO, CO<sub>2</sub> + CaO, CO<sub>2</sub>) + 3 CuO, 2 CO<sub>2</sub> + 14 HO.

Nickelsmaragd. J. L. Smith und G. J. Brush (1) erhielten bei der Analyse von Silliman's d. j. (2) Nickelsmaragd dieselben Resultate, wie dieser, und es sind hiermit die von mehreren Seiten bezüglich der Eigenthümlichkeit dieses Minerals erhobenen Zweifel (3) beseitigt (I). Eine offenbar mit vielem Nickelgymnit (4) gemengte Probe von Nickelsmaragd analysirte T. H. Garrett (5) (II).

NiO MgO CO, HO SiO. Al,O,, Fe,O, Summe 1,68 11,63 28,87 100,00 56.82 4,36 8,55 36,82 1.39 3,83 102,35 II 30,83 16,57

Lanthanit.

W. P. Blake (6) hat ein aus Lanthanoxyd, Didymoxyd, Kohlensäure und Wasser zusammengesetztes Mineral beschrieben, welches von W. W. Dickenson in einem Galmeilager bei Bethlehem in Lehig-County in Pennsylvanien entdeckt wurde. Es erscheint in bis zu 3 Zoll dicken, schön gelben Aggregaten von perlmutterglänzenden, scheinbar rechtwinkeligen Blättchen mit zugeschärften Kanten. Unter dem Mikroscop erscheinen sie als rhombische Täfelchen mit Winkeln von 93°,5 bis 94° und 86° bis 86°,5. Im polarisirten Licht zeigen sie doppelte Strahlenbrechung. Die Härte fand Blake = 2 und das spec. Gew. annähernd = 2,666. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral unter Brausen. Eine von J. L. Smith ausgeführte Analyse gab 54,90 pC. Lanthanoxyd und Didymoxyd, 22,58 Kohlensäure und 24,09 Wasser, wonach Smith die For-

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 52; im Ausz. 15 pr. Chem. LX, 282; Pharm. Centr. 1858, 824. — (2) Vgl. Jahresber. R. 1847 u. 1848, 1225. — (3) W. Phillips' Mineralogy, new edit. by Brooke and Miller, 675; Genth in Sill. Am. J. [2] XVI, 370. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 864. — (5) Sill. Am. J. [2] XVI, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 362. — (6) Sill. Am. J. [2] XVI, 228; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 374.

mel LaO, CO<sub>2</sub> + 3 HO berechnete. Er erhielt bei wiederholten Bestimmungen 54,27, 54,93 und 54,64 pC. Oxyde, 19,13, 19,93 pC. Säure und 45,07, 45,36 pC. Glühverlust. Smith hält das Mineral für Lanthanit, indem er es für möglich hält, dafs das von Hisinger untersuchte Mineral unrein gewesen sei.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) haben im Serpentin der Wood's Mine und Low's Mine bei Texas in Pennsylvanien Hydromagnesit in Form von strahlig-faserigen, dem Thomsonit ähnlichen Massen und auch in deutlichen, im äußeren Ansehen dem Stilbit gleichenden Krystallen gefunden. Sie sind nach einer Richtung sehr deutlich spaltbar und sollen dem monoklinometrischen System angehören. Ihre Härte ist = 3 bis 3,5 und ihr spec. Gew. = 2,145 bis 2,18. Die Analyse gab folgende Resultate:

nyaromagnesit.

	MgO	FeO	MnO	CO,	но	Summe
I	MgO 3,20	Spur	Spur	36,69	20,11	100,00
П	42,51	Spur	Spur	35,70	21,79	100,00
Ш	42,30	Spur	Spur	36,74	20,96	100,00
IV	44,00	Spur	Spur	36,60	19,40	100,00

Zwei directe Bestimmungen ergaben den Wassergehalt = 20,10 und 19,83 pC.

Aus dem Mittel der Analysen I und II, zu denen von beigemengtem Brucit sorgfältig gesondertes Mineral diente, ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von MgO: CO<sub>2</sub>: HO = 1:1,551:1,045, woraus die bekannte Formel 3 (MgO, CO<sub>2</sub> + HO) + MgO, HO folgt.

Nach J. L. Smith und G. J. Brush (2) ist Silli-Lancasterit. man's (3) Lancasterit ein mechanisches Gemenge von Hydromagnesit und Brucit. Das Mineral erscheint nach Silliman's Angabe theils in Form von Blättchen, theils in feinen Nadeln. Erstere gaben bei der Analyse die bei Brucit (S. 791)

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XV, 214; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 167; Pharm. Centr. 1853, 361. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 213; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 166; Pharm. Centr. 1853, 361; Jahrb. Miner. 1854, 193. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 762.

neben Nr. I und II mitgetheilten Zahlen, und letztere die bei Hydromagnesit S. 851 neben Nr. III und IV stehenden.

Trons.

Nach W. H. Bradley (1) findet sich im Schlamm des Loonarsee's (im Gebiet des Nizam in Indien), der eine Salzquelle enthält und nach seiner Ansicht ein ehemaliger Krater ist, nach dessen Eintrocknen in der heißen Jahreszeit eine Menge eines festen weißen Salzes, welches die Eingebornen zum Waschen und zu Seife brauchen. Nach einer von R. Reynolds ausgeführten Analyse enthält es 67,0 pC. Natronsesquicarbonat, 31,0 Wasser und 2,0 Chlornatrium.

Borate.
Boronatrocalcit.
(Tisa,
Hayesin.)

'n.

Allan Dick (2) analysirte Hayesin aus Peru (identisch mit Tiza oder Boronatrocalcit) (3).

BoO, \*) SO, CaO NaO KO NaCl Sand HO Summe 45,66 1,10 14,32 8,22 0,51 2,65 0,32 27,22 100,00 \*) nebst etwa 1 pC. Salpeterskure aus dem Verlust bestimmt.

Eine offenbar mit der Tiza identische knollige, außen staubige, innen weiße, perlmutterglänzende und unter der Loupe eine Menge sehr regelmäßiger vierseitiger Prismen zeigende Materie aus der Gegend von Iquique hat L. R. Lecanu (4) beschrieben. Sie gab bei der Analyse 26,35 pC. bors. Kalk, 13,44 bors. Natron, 5,04 schwefels. Natron, 9,87 Chlornatrium, 10,70 erdigen Rückstand und 34,6 Wasser, wovon 16,6 bei 100° hinweggingen. — Bei der Behandlung mit kaltem Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt ist, bleiben die Kryställchen nach Lecanu zurück, lassen sich aber in heißem Wasser lösen und daraus durch Krystallisation wieder erhalten. Sie enthalten bei 100 getrocknet noch 29 pC. Wasser, während die wasserfreie Substanz 71,3 pC. Borsäure und 28,7 pC. Kalk enthält, wonach die Formel CaO, 2 BoO<sub>3</sub> + 4 HO wäre. Lecanu hält diese Substanz für eine neue Mineralspecies, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da die rohe Substanz

<sup>(1)</sup> Pharm. J. Trans. XII, 515 u. 517. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 50; im Ausz J. pr. Chem. LIX, 504; Pharm. Centr. 1854, 168. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 779. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 22; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 580; Instit. 1853, 107.

der Knollen auf 2 Aeq. Kalk fast genau 1 Aeq. Natron enthält, wie es Ulex bei der Tiza nachgewiesen und wie es auch aus Dick's Analyse folgt. Der Boronatrocalcit hat sich demnach wohl bei der Lösung in Wasser zersetzt. Uebrigens ist es nach den Analysen von Dick und Lecanu, so wie überhaupt wahrscheinlich, dass im Boronatrocalcit enthaltene Kalk-Borat = CaO, 2 BoO, und  $nicht = 2 CaO_3 BoO_3 ist.$ 

Nach einer vorläufigen Mittheilung von J. L. Smith (1) Enceladit. (Warwickit.) ist das von C. U. Shepard als Warwickit, und von T. S. Hunt (2) als Enceladit bezeichnete Mineral im Wesentlichen ein Borotitanat von Magnesia und Eisen. Es enthält gegen 20 pC. Borsäure.

A. Kenngott (3) hat gefunden, dass nicht nur der Finoriae, Chlorophan, sondern auch anders gefärbte Flusspathe beim und Jodia. Glühen mater Entfärbung einen geringen Gewichtsverlust erleiden. Ebenso überzeugte er sich, dass die meisten Flussspathe beim Erwärmen phosphoresciren, dass aber die Farbe des Lichts mit der des Minerals nicht im Zusammenhang steht, wie schon Sack zeigte. Die Farbe der Flusspathe rührt nach seiner Ansicht sicherlich nicht von metallischen Stoffen her, scheint aber mit dem Fluor in Verbindung zu stehen, da andere fluorhaltige Mineralien, wie Apatit, gleiche Verschiedenheit der Farben zeigen.

Kenngott (4) beschrieb auch eine Reihe von Flusspathkrystallen mit eigenthümlicher Farbenvertheilung, so wie andere mit verschiedenartigen Einschlüssen (5). Das spec. Gew. des Flusspaths (6) bestimmte er als Mittel der Wägung von 60 Varietäten = 3,183.

G. Bischof (7) analysirte I) weißes Steinsalz von Steinsalz. Wieliczka, II) weisses Steinsalz und III) gelbes faseriges

<sup>(1)</sup> Sill. Am. J. [2] XVI, 293. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1204; f. 1851, 811. - (3) Wien. Acad. Ber. XI, 16 u. 22. -(4) Daselbst, X, 604. — (5) Daselbst, XI, 295. — (6) Daselbst, X, 295. — (7) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abtheil. 6, 1675.

Steinsalz.

Steinsalz von Berchtesgaden, IV) Steinsalz von Hall in Tyrol, V) Knistersalz von Hallstadt in Oestreich und VI) Steinsalz von Schwäbisch-Hall. — Alle waren bei 100° getrocknet.

	NaCl	KaCl	CaCl	MgCl	CaO, 8O,	Summe
I	100,00	_	_	Spur	_ `	100,00
II	99,85	_	Spur	0,15		100,00
Ш	99,92	_	_	0,07		99,99
IV	99,43	_	0,25	0,12	0,20	100,00
V	98,14	Spur		_	1,86	100,00
VI	99,63	0,09	0,28	_	_	100,00

Atakamit

Mallet (1) erhielt bei der Analyse des Atakamits, dessen spec. Gew. = 4,17 bestimmt ward, folgende Resultate:

Jodailber.

Nach Dufrénoy (2) befindet sich in der Mineraliensammlung der école des mines in Paris ein von Domeyko eingesandtes Handstück von Chlorbromsilber von Chanaveillo in Chili, auf welchem außer bis zu 6 und 8 Millimeter großen Krystallen dieses Minerals auch weiße perlmutterglänzende hexagonale Täfelchen von Jodsilber von der Form  $0 P . \infty P . m P$ , deren Neigungswinkel von Descloizeaux gemessen werden konnten. Die quantitative Zusammensetzung konnte aus Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Pseudomorphosen. Magneteisen nach Glimmer.

W. Haidinger (3) denkt sich die Bildungsweise der früher von ihm beschriebenen Pseudomorphose von Magneteisen nach hexagonalem Glimmer aus dem Fassathal (4) in der Art, dass in dem Glimmer, der, wenn man für die Kieselsäure R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setze, mit dem Magneteisen gleiche allgemeine chemische Constitution habe, die alkalischen und erdigen Basen RO und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so wie die Kieselsäure Atom für Atom gegen Eisenoxydul und Eisenoxyd ausgewechselt worden seien, wobei das entstandene Magneteisen die rhomboëdrische Stellung der Glimmermolecüle beibehielt. Er

Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 57. — (2) Compt. rend. XXXVII,
 968; im Ausz. Instit. 1854, 8. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 88. —
 Vgl. Jahresber. f. 1852, 899.

glaubt, das bei vielen andern Pseudomorphosen ein ähnlicher Vorgang stattgefunden habe.

G. Rose (1) hat eine sehr interessante, im königl. Eisenglans Mineraliencabinet zu Berlin befindliche Pseudomorphose von Kalkspath. Eisenglanz nach Kalkspath von Altenberg in Sachsen beschrieben. Sie stellt einen 11/2 Zoll breiten Durchkreuzungszwilling des Kalkspathrhomboëders R mit der Hauptaxe als Zwillingsaxe dar, welcher ganz aus 1 bis 2 Linien großen Eisenglanzrhomboëdern zusammengesetzt ist, wobei die Hauptschnitte der letzteren denen der Kalkspathrhomboëder parallel sind. Im Inneren ist der Eisenglanz dicht und vom Kalkspath nichts mehr übrig.

J. F. L. Hausmann (2) hat interessante Pseudomor- Brauncisch. phosen von Brauneisenstein nach Malakolith vom Silberberge Malakolith. bei Bodenmais in Bayern beschrieben. Die bis zu ¾ Zoll langen nelkenbraunen Krystalle sind Combinationen der seltenen Form ( $\infty$  P 2) mit  $\infty$  P  $\infty$  . — P . 0 P, oder außer diesen noch mit 2 P. P  $\infty$  und (2 P  $\infty$ ), und enthalten unter einer dünnen festen Rinde eine lockere Masse von zerfressenem Ansehen, welcher zuweilen noch etwas Schwefelkies beigemengt ist, woraus nebst Magneteisen das Erzlager am Silberberg hauptsächlich besteht. Hausmann nimmt an, dass das Eisenoxyd zum Theil von dem Malakolith selbst stamme, dessen übrige Bestandtheile bei der durch die Oxydation des Schwefelkieses veranlassten Zersetzung ausgelaugt wurden.

Nach A. Kenngott (3) ist der Crucilit Thomson's Crucille. eine Pseudomorphose, und zwar nicht unwahrscheinlich nach Staurolith. (Dufrénoy (4) hält dieselbe für zersetzte stark verzerrte Pantagondodekaëder von Schwefelkies.)

(1) Berl. Acad. Ber. 1853, 490; Pogg. Ann. XCI, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 689; Instit. 1854, 32. - (2) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1858, Nr. 3, 38; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 467; Instit. 1853, 202. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 20. — (4) Dufrénoy, Traité de Min., II, 457.

Talk nach Cyanit. G. Bischof(1) analysirte einen von Blum erhaltenen Cyanit von Wustuben, der in Talk umgewandelt erschien.

SiO<sub>3</sub> Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub> MgO Glühverlust Summe 41,85 56,98\*) 0,71 0,96 100,00 \*) aus dem Verlust bestimmt.

Bisch of berechnete nach der erhaltenen Magnesia 2,18 pC. Talk und 97,82 Cyanit, wonach die Umwandlung nur oberflächlich war. Von der Thonerde und dem Eisenoxyd ließen sich 0,48 pC. und von der Magnesia 0,22 durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen.

Kaolin nach Feldspath.

G. Bischof (2) fand bei der Analyse von zwei zersetzten Feldspathen, I) von Carlsbad und II) vom Raubschlößschen (beide von Blum als Speckstein nach Feldspath bezeichnet), daß die Substanz derselben Kaolin ist.

SiO, Al,O, Fe,O, MgO HO Verlust \*) Summe 28.59 5.08 0,90 51.56 5.78 8.09 100.00 53,32 33,60 3,83 1,30 3,00 100,00 4,95 \*) Nach Bischof wahrscheinlich Alkalien.

Achtarandit.

Als Achtarandit bezeichnete A. Breithaupt (3) ein in der Form  $\frac{m\ O\ m}{2}$  krystallisirtes, graulich-weißes bis grünlich-graues, im Inneren erdiges Mineral, welches porphyrartig in dem Gestein eingewachsen vorkommt, in welchem sich die bekannten Wiluit-Idokrase finden. Nach der qualitativen Analyse ist es ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Breithaupt hält dasselbe für eine Pseudomorphose nach Helvin.

Epidot nach Wernerit.

Gerhard vom Rath (4) hat eine interessante Pseudomorphose von Epidot nach Wernerit beschrieben. Mehrere Krystalle von der Form  $\infty P. \infty P \infty$  (Enden abgebrochen), aus hellgrünem, körnigem Epidot von 3,223 spec. Gew. bestehend, sitzen auf einer dunkelgrünen Masse und in dieselbe fortsetzend, welche G. Rose für Augit erklärte, der

<sup>(1)</sup> G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abtheil. 6, 1503. — (2) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abth. 6, 1499. — (3) Jahrb. Miner. 1853, 596, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, 370. — (4) Pogg. Ann. XC, 307; im Auss. J. pr. Chem. LX, 447; Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 105; Pharm. Centr. 1853, 759.

in Umwandlung in Hornblende begriffen sei (Uralit). Die Analyse des Epidots ergab folgende Resultate :

Al,O. Fe,O, CaO MgO HO 37,92 19,21 15,55 22,68 0,25 0,23 0,39 2,51 98,74

Den Liebenerit vom Monte Viesena in Tyrol analy- Liebenerit. sirte C. v. Hauer (1):

SiO, Al,O, Fe,O, NaO HO, CO, Summe 44,45 38,75 2,26 Spur 1,58 2,79 6,45 4,75 101,08

A. Kenngott (2) ist bei der Untersuchung ausgezeichnet deutlicher Krystalle von Liebenerit (3) zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieses Mineral bestimmt dem

hexagonalen System angehört und eine Pseudomorphose ist; nicht aber nach Cordierit oder Nephelin, sondern mit dem ihm nahe stehenden Giesekit (4) nach einem bis jetzt noch

nicht unverändert aufgefundenen Mineral.

Gerhard vom Rath (5) analysirte grünlich-weißen vollkommen durchsichtigen Glimmer (I) von Arendal in Norwegen, der sich durch Umwandlung von Wernerit gebildet hatte. Er hatte die Härte 2,5 und ein spec. Gew. von 2,833. Vor dem Löthrohr erhitzt wurde er silberweiß. ohne zu schmelzen. Dieser Glimmer war großen Werneritkrystallen entnommen, deren Oberfläche ganz mit den Krystallflächen parallelliegenden Glimmerblättchen, Quarz, Eisenkies und einer talkweichen Masse bedeckt war (welche Rath für eine Zwischenstufe zwischen Glimmer und Wernerit hält), und welche auch im Inneren ganz aus verworren liegenden Glimmerblättchen bestanden. – Zwei früher von G. Bischof (6) ausgeführte Analysen von Glimmer nach

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 147; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 595; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 602. - (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 901. — (5) Pogg. Ann. XC, 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 121; J. pr. Chem. LX, 445; Pharm. Centr. 1853, 757. — (6) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 5. Abtheil., 1433; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 121.

Glimmer nach Wernerit.

Wernerit von Arendal (II) und von Pargas (III) theilen wir nachträglich hier mit.

```
    SiO<sub>2</sub>
    Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
    Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
    CaO
    MgO
    KO
    NaO
    HO
    CaO,CO<sub>2</sub>
    Summe

    I 44,49
    24,91
    4,84
    2,14
    0,36
    6,71
    1,11
    8,44
    11,11
    99,11

    II 65,82
    27,87
    —
    0,42
    5,77
    0,42
    0,20
    —
    100,00

    III 46,75
    26,15
    —
    15,78
    5,64
    0,82
    0,63
    —
    95,77
```

Nach Gerhard vom Rath wurde bei der Umwandlung des Wernerits in Glimmer der Kalk fort- und Eisenoxyd zugeführt, während Kali gegen Natron ausgetauscht wurde.

Weifsbleierz nach Hornblei. Bei der Analyse der bekannten Pseudomorphosen von Weissbleierz nach Hornblei aus Oberschlesien (1) fand Gellhorn (2) 82,43 pC. Bleioxyd, 16,21 Kohlensäure und 1,34 schwefels. Bleioxyd, nebst Spuren von Chlor.

Kalkepath nach Arragonit. G. Rose (3) beschrieb eine Pseudomorphose von Kalkspath nach Arragonit aus der Emericusgrube bei Offenbanya in Siebenbürgen. Sie ist ein Arragonit-Drilling, der hexagonalen Form  $\infty$  P.0 Pähnlich, mit 6 Seitenkantenwinkeln von 116° 16' und zwei einspringenden Winkeln von 168° 48' (also mésotome basé, Fig. 23, Tab. 25 in Hauy's Atlas), dessen Flächen ganz drusig von Kalkspath-Zwillingen, der Skalenoëder R³ ist, deren Zwillingsfläche senkrecht auf der kürzeren Skalenoëderkante steht und welche so in den Arragoniten liegen, dass diese Kante der Makrodiagonale der letzteren parallel ist. Die Spaltungsrichtungen der bedeckenden Krystalle gehen durch den ganzen Krystall hindurch, daher dieser gänzlich Kalkspath ist.

Prosopit.

Bei genauerer Untersuchung mehrerer Exemplare einer früher in dem Zinnstock bei Altenberg vorgekommenen und bisher für Speckstein nach Schwerspath gehaltenen Pseudomorphose fand Th. Scheerer (4), daß deren Masse aus Kaolin besteht, während ihre der des Schwerspaths zwar

Vgl. Jahresber. f. 1850, 763. — (2) Pharm. Centr. 1853, 289.
 — (3) Berl. Acad. Ber. 1853, 492; Pogg. Ann. XCI, 147; Pharm. Centr. 1858, 689; Instit. 1854, 32. — (4) Pogg. Ann. XC, 315; Verhandl. d. bergm. Ver. in Freiberg 1853, 11. Oct.; im Ausz. Jahrb. Miner. 1854, 189; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, 6.

sehr ähnliche, aber monoklinometrische (1) Krystallform einem Prosopit. bisher nicht bekannten Mineral angehört, von welchem sich in einigen Exemplaren der Pseudomorphose noch vollkommen erhaltene Reste vorfanden. Das Mineral, welches Scheerer Prosopit (πρόςωπον, Maske) nannte, ist farblos, glasglänzend, vollkommen durchsichtig, von Härte 4.5. und zeigt zwei wahrscheinlich den Flächen einer Hemipyramide parallel liegende Spaltungsrichtungen. Nach einer qualitativen Analyse (zu einer quantitativen reichte das verwendbare Material nicht hin) ist dasselbe eine wasserhaltige Verbindung von Fluorcalcium mit Fluoraluminium. Die Form der Pseudomorphosen bestimmte Scheerer  $P \cdot \bar{P} \cdot n \cdot \infty \, P \cdot 2 \cdot P \cdot \infty \cdot P \cdot 3 \cdot \infty \, P \cdot \infty$  (mit Schwerspath verglichen), und die Messung mittelst des Anlegegoniometers ergab  $\infty \ P \ 2 = 77.5^{\circ}$ ,  $P = 132^{\circ}$ ,  $P = 116.5^{\circ}$ ,  $P \ 3 = 119^{\circ}$ , alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Für den Kaolin fand R. Richter folgende Zusammensetzung, entsprechend der Formel 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>3</sub> + 6 HO:

> SiO. ALO. HO CaO Summe 45,63 39,89 13,70 0.60 99,82

Nach J. D. Dana (2) wäre der Prosopit homoëomorph mit Datolith.

Außer den vorstehenden ist eine große Anzahl zum Theil sehr interessanter Pseudomorphosen noch beschrieben worden von A. Breithaupt (3), E. Dieffenbach (4), E. J. Chapman (5), W. Haidinger (6) und Reufs (7), über welche wir aus Mangel an Raum jedoch nicht näher berichten können.

<sup>(1)</sup> Nach Scheerer's Zeichnung zu urtheilen, wenn nicht eine Hemiedrie der Art, wie am Humit (vgl. Jahresber. f. 1851, 808) angenommen werden soll. - (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 452. - (3) Bergm. hüttenm. Ztg. 1853, 372. 374. 899. 400. 401. 402. 403. 404; Jahrb. Min. 1853, 600. 601. 695. 700. 708. 837. 843. 844. — (4) Bericht d. Oberhess. Gesellschaft f. Nat. u. Heilk. III (1853), 138; Jahrb. Miner. 1853, 461. — (5) Phil. Mag. [4] VI, 121. — (6) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 4. Jahrg., Nr. I, 160. - (7) Wien. Acad. Ber. X, 44; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 475.

7

Endogene Paendomorphosen.

Als endogene Pseudomorphosen bezeichnet A. Knop (1) diejenigen Krystalle, welche von innen nach außen veränderte Beschaffenheit zeigen. Er zählt hierher das aus der heißen Lösung zuerst undurchsichtig, später aber aus der kälteren Lösung durchsichtig krystallisirende salpeters. Bleioxyd, durch Erhitzen innen trüb gewordene Eisenvitriolkrystalle u. a. m. (vgl. S. 369).

Pare morphosen.

Nach einer ausführlicheren Discussion, betreffend die Wichtigkeit des Studiums der Pseudomorphosen überhaupt, so wie die Nothwendigkeit einer möglichst umsichtigen und scharfen Kritik bei der Deutung ihrer Bildung, hat Th. Scheerer (2) einige der früher (3) nur kurz als Beispiele angeführten Paramorphosen genauer beschrieben, zu welchen seiner Ansicht nach auch der Uralit, so wie ein von ihm bei Myra unweit Arendal gefundener Augitkrystall mit divergirend faserigem Geftige gehören dürfte.

(Feldspath

- 1) Feldspath nach Skapolith aus einem krystallini-Skapolith.) schen, aus Feldspath und Glimmer bestehenden Gestein bei Snårum in Norwegen. Die Krystalle von der Form  $\infty P$ . ∞ P∞. P bestehen im Inneren aus regellos mit einander verwachsenen Feldspathkörnern von 2,59 spec. Gew., deren Spaltungsrichtungen mit den Flächen des Skapoliths in keiner Beziehung stehen. Zwei Analysen, die eine von-Scheerer, die andere von Scheerer und R. Richter ausgeführt, gaben die unten neben I und II stehenden Resultate.
  - 2) Feldspath nach Skapolith aus einem aus Feldspath und Hornblende bestehenden Gestein aus der Nähe von Die bis zu 6 Zoll langen, noch ganz scharfkantigen Krystalle von der Form  $\infty$  P .  $\infty$  P  $\infty$  . P, zum Theil auch mit 0 P und von 2,60 spec. Gew., zeigen innen die Structur eines feinkörnigen Marmors. Vgl. Analyse III, von R. Richter ausgeführt.

<sup>(1)</sup> Pharm. Centr. 1853, 17. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 1. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 902.

```
SiO, Al,O,
                     Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO NaO
                                                         KO
                                                                HO Summe
     66,68 20,20
                         0,49
                                    1,87 0,46
                                                                0.19
                      0,39 0,20 1,56 0,39 10,13
     66,83 19,90
П
                                                                0,25
                                                                       99,65
Ш
                                    0,21 Spur 10,52
     68,00 18,87
                      0,57
                                                         1,11 0,45
                                                                       99,78
```

(Feldspath nach Skapolith.)

Für den Feldspath von Snårum berechnete Scheerer aus Analyse II die Formel 3 RO, 2 SiO<sub>3</sub> + 3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>3</sub>) und betrachtet denselben als einen Oligoklas-Albit (= 2 Aeq. Albit + 1 Aeq. Oligoklas). Der Feldspath von Krageröe ist Albit. – Nach ausführlicherer Entwickelung seiner Ansicht, wonach zu jedem Feldspath ein gleich zusammengesetzter Skapolith gehören soll (1), stellt Scheerer die Hypothese auf, dass bei der Abkühlung des ursprünglich feurig-flüssigen granitischen Gesteins der Feldspath zuerst in der Form des Skapoliths herauskrystallisirt sei und sich bei weiterer Abkühlung unter Beibehaltung der äußeren Form in ein Aggregat von Feldspathkörnern umgewandelt habe.

Auf ganz gleiche Weise erklärt Scheerer (2) die (Sproustein.) Bildung des von Blum (3) für eine Pseudomorphose von Natrolith nach Elaeolith erklärten Spreusteins. Aus der gleichfalls feurig-flüssigen Gesteinsmasse seien bei dem Erkalten Feldspath, Hornblende und Natrolith herauskrystallisirt, letzterer aber weder in der Form des Elaeoliths, wovon Scheerer im norwegischen Zirkon-Syenit nur einen einzigen Krystall fand, noch in der Form des auf nassem Wege gebildeten Natroliths, sondern in einer ihm nur bei der Bildung in hoher Temperatur eigenen, derjenigen der Hornblende ähnlichen monoklinometrischen Form  $\infty$  P.  $(\infty \ P \ \infty)$  . P . n P  $\infty$ , an welcher er  $\infty \ P$  annähernd = 125°, P = 136° und  $\infty P : (\infty P \infty) = 118°$  bestimmte.

W. Haidinger (4) betrachtet die zuerst von W. Stein Palaco-krystelle und als Paramorphosen bezeichneten Krystalle als nicht wesent- Kern-krystalle.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1852, 902. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 26; im Ausz. Berg- und hüttenm. Ztg. 1853, 270; Jahrb. Miner. 1853, 464. -(3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 901. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 479; Wien. Acad. Ber. X, 88 bis 102; XI, 397.

Palacokrystalic and Kernkrystalic.

lich verschieden von den Pseudomorphosen. Gleich den letzteren seien sie nichts anderes als Materien in fremder Krystallform, wenn auch die ursprüngliche Materie dieselbe blieb. Für die ursprünglichen, durch Pseudomorphose oder Paramorphose umgewandelten Mineralien schlägt Haidinger die Bezeichnung Palaeokrystalle vor (Palaeo-Augit, Palaeo-Natrolith). — Scheerer's (1) Kernkrystalle (z. B. Bleiglanz-Krystalle in Kalkspath und mit einem Kern von Kalkspath) betrachtet Haidinger als gewöhnliche Einschlüsse. - W. Stein's Prioritätsrecht anerkennend betrachtet Scheerer (2) die Paramorphosen jetzt selbst nur noch als Varietäten der Pseudomorphosen, bei welchen nur Umsetzung der Atome im Krystall stattgefunden habe, während sich die übrigen Pseudomorphosen durch Atomwanderung über die Grenzen des Krystalls hinaus bildeten.

Organolde. Thierschit.

J. Liebig (3) beschrieb einen von Thiersch zur Untersuchung erhaltenen Ueberzug einer Marmorsäule vom Parthenon. Derselbe stellte eine liniendicke schmutzig-graue Kruste von Härte 5 dar, welche unter dem Mikroscop im Sonnenlichte glänzend, opalähnlich und als eine Zusammenhäufung kleiner Wärzchen von concentrischem Gefüge erschien. Essigsäure löste unter Brausen etwas Kalk daraus auf und der Rückstand erwies sich als oxals. Kalk, der nach Liebig von Flechten herrührt, die auf dem Kalkstein vegetirten, bis die allmälig erzeugte Kruste von oxals. Kalk deren Vegetation hinderte. Liebig nannte die als neue Mineralspecies betrachtete Substanz Thierschit, indem er dabei an den von Sandall analysirten oxals. Kalk auf Kalkspathkrystallen aus Ungarn erinnerte (4).

Carolathin.

Als Carolathin bezeichnete F. L. Sonnenschein (5) eine von Schönaich-Carolath in der Steinkohle der Grube

<sup>(1)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg., 22. Sept. 1852. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 102. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 113; im Auss. Chem. Soc. Qu. J. VI, 112; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 490. — (4) Phil. Mag. XVI, 449. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 223; im Auss. J. pr. Chem. LX, 268; Pharm. Centr. 1854, 215.

n Louise zu Zabrze bei Gleiwitz in Oberschlesien Carolathin. ındene, äußerlich dem Honigstein ähnliche Substanz, dort in einzelnen Trümmern, oder als traubiger zug auf Kluftflächen vorkommt. Sie ist honiggelb bis tzig-weingelb, kantendurchscheinend, schwach fettnd, sehr spröde, von Härte 2,5 und von 1,515 spec. 1t. Im Glasrohr erhitzt giebt sie viel geruchloses Wasd hinterlässt zuletzt eine schwarze, glänzende, zer-1e Masse. Vor dem Löthrohr verglimmt sie ohne e und hinterlässt einen weissen Rückstand, welcher de und in Natronlauge lösliche Kieselsäure enthält. hlorwasserstoffsäure wird die Substanz zersetzt. Der rgehalt und somit auch die Zusammensetzung der schen Substanz liess sich nicht mit Sicherheit bestimla sich letztere zersetzte, ehe das Wasser ausgetrieben vas selbst bei 290° noch nicht vollständig geschah. nnähernde Bestimmung gab 15,10 pC. Wasser. Von rde wurden 47,25 pC., von Kieselsäure 29,52 ge-, und eine Verbrennung mit chroms. Bleioxyd gab ohlenstoff. Sonnenschein glaubt, dass die in dem l enthaltene Substanz zur Humussäure gehöre.

## Chemische Geologie.

Allgemeines. der Gesteine

Nach Melloni (1) sind die Laven und fast sämmtliche Magnetismus Felsarten, die auf den einen oder den andern Magnetpol anziehend wirken, magnetisirt, und besitzen demgemäß Punkte die mit südlichem, und Punkte die mit nördlichem Magnetismus begabt sind. Hinsichtlich der Erkennung dieses Verhaltens vgl. S. 253 f.

Enstehung von Gesteinen. Gültigkeit des Bunsen schen Ge-setzes für plutonische Gesteine.

A. Streng (2) hat seinen im Jahresber. f. 1852, 953 mitgetheilten Untersuchungen vulkanischer Gesteine noch einige Analysen plutonischer Gesteine (Granite, Syenite, Diorite, Hornblendegesteine) hinzugefügt, und nach dem von R. Bunsen (3) aufgestellten Gesetze für die Gesteinsmischungen aus trachytischer und pyroxenischer Mineralmasse berechnet. Es ergiebt sich aus denselben, dass auch in den älteren Erdperioden zwei Gesteinsheerde thätig waren, von denen der eine mit der normaltrachytischen, ' der andere mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung zusammenfällt, und dass durch das Zusammenschmelzen beider Gesteine gebildet wurden, die zwar mineralogisch von den vulkanischen sehr abweichen, aber doch in ihrer Durchschnittszusammensetzung mit ihnen übereinstimmen.

<sup>(1)</sup> In den S. 253 angef. Abhandlungen; auch Berl. Acad. Ber. 1854, 10; Pharm. Centr. 1854, 172. - (2) Pogg. Ann. XC, 108; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 52. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847 f.

	T					1		<del></del>		<del></del>	Gültigkeit
	Kie- sel- erde	Thon- erde	Eisen- oxydul	Man- gau- oxydul	Kalk	Mag- nesia	Kali	Natron	ser	Summe	des Bunsen'- schen Ge- setzes für
A A a	73,13 74,49	12,49 12,72	2,58 2,63	0,57	2,40 2,44	0,27 0,28	4,18 4,21	2,61 2,65	0,53	98,71 100,00	Plutonische Gesteine.
Ab	74,49		15,46		2,25	0,79	3,00	4,01		100,00	
B	71,20		4,54	0,39	2,02	0,35	4,76	2,86	0,43	99,36	
B a	71,97	12,95	4,59	0,39	2,04	0,86	4,81	2,89		100,00	
Bb	71,97		16,89		8,18	1,38	2,77	3,81		100,00	
C Ca	76,02 76,81	12,71 12,84	1,25 1,27	0,31 0,31	1,20 1,21	0,14 0,14	4,90 4,95	2,44	0,48	99,45	
Сь		12,04	_	0,51			1	2,47		100,00	
D	76,67 69,31	16,40	14,23   4,30	0,03	1,44 3,06	0,28 0,83	3,20 2,87	4,18 3,29	0,84	100,00 100,98	
D a	69,25	16,37	4,30	0,03	3,06	0,88	2,87	3,29	0,04	100,00	
Dь	69,25	<u> </u>	18,42		4,19	2,02	2,53	3,59		100,00	
E	68,38	17,87	2,40	0,85	3,12		2,99	3,58	0,80	100,84	
E a	68,35	17,86	2,40	0,85	8,12	0,85	2,99	3,58		100,00	
E b	68,35		18,94		4,52	2,23	2,44	3,52		100,00	
F	71,46	15,57	1,81	0,09	1,43	0,58	6,39	2,03	0,76	100,12	
F a	71,92	15,67	1,82	0,09	1,44	0,59	6,43	2,04		100,00	
Fb	71,92		16,92		3,18	1,38	2,78	3,82		100,00	
G	71,93	12,89	5,56	0,10	1,81	0,47	4,88	1,86	0,49	99,99	
G a	72,29	12,95	5,58	0,10	1,83	0,48	4,90	1,87		100,00	
Gb	72,29		16,70		3,02	1,29	2,80	3,90		100,00	
H H a	73,41	14,87	1,73	0,20	1,79	0,34	4,33	2,58	0,57	99,82	
	73,96	14,99	1,74	0,20	1,80	0,35	4,36	2,60		100,00	
$H_{b}$	73,96		15,75		2,43	0,91	2,97	3,98	000	100,00	
I Ia	72,11 73,30	15,60 15,85	1,53 1,56	0,26	1,26 1,28		5,00 5,08	2,27 2,31	0,83	99,20 100,00	
Ib		3,55	<del>`</del>	ــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	2,68	'	1 -	( '			
K	73,30 68,27	14,35	16,14   3,50		3,35		2,90 5,54	3,92 1,80	1,18	100,00 101,78	
Ka	67,86	13,27	3,48	_	3,33	3,77	5,50	1,79	1,10	100,00	
Kb	67,86		,22	_	4,71		2,12	3,43		100,00	
L	55,02	19,32	7,51	0,51	8,52		1,21	2,75	0,97	100,14	
L a	55,48	19,48	7,57	0,51	8,60		1,22	2,77		100,00	
Lb.	55,48		26,21		9,27	5,24	1,28	2,52		100,00	
M	61,72	13,57	7,16	0,33	5,88	3,33	8,37	8,12	0,95	99,43	
Ma	62,67	13,79	7,27	0,33	5,97	3,38	8,42	8,17		100,00	
Мb	62,67		22,13		6,62	3,56	1,94	3,08		100,00	

A Bauschanalyse eines grobkörnigen Granits vom Streitberge, nördlich von Strigau im Riesengebirge. Er ist ein deutliches Gemenge von Orthoklas, Quarz, Oligoklas und Magnesiaglimmer. Aa ist die Analyse auf 100 und wasserfreie Substanz berechnet, Ab die Berechnung nach der Bunsen'schen Formel, und nach dieser ist dieser Granit

Guitigheit eine Mischung aus 1 Th. trachytischer auf 0,083 pyroxenischer Substanz. — B ist die Analyse eines den vorigen durchbrechenden feinkörnigen Ganggranits von denselben Gemengtheilen. Ba ist dessen Berechnung auf 100 und wasserfreie Substanz, Bb die Berechnung nach der Formel, nach welcher das Gestein aus 1 Th. trachytischer und 0,2 pyroxenischer Substanz besteht. – C ist die Analyse eines Granits von der Nordostseite der kleinen Sturmhaube im Riesengebirge. Er ist ein feinkörniges, inniges Gemenge von Feldspath, Oligoklas und Quarz, hier und da mit einzelnen schwarzen Punkten, die wahrscheinlich Hornblende sind, während der Glimmer ganz zu fehlen scheint. die Berechnung auf 100 und wasserfreie Substanz, Cb die Berechnung nach der Formel. Das Gestein stimmt vollständig mit der normaltrachytischen Zusammensetzung überein und entspricht, wie die kieselerdereichsten trachytischen Gesteine Islands, einem Gemenge aus zweifachsaurer Thonerde und Alkali-Silicaten, in denen Kalk, Magnesia und Eisenoxydul fast ganz zurücktreten. - D ist die Analyse eines Granits vom Meerauge im Fischseethale am nördlichen Abhange des Tatragebirges (Karpathen). Er bildet ein grobkörniges Gemenge von Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer. Da ist die Analyse auf 100 und wasserfreie Substanz berechnet, Db die Berechnung nach der Formel, nach welcher 1 Th. trachytische auf 0,357 pyroxenische Substanz kommt. — E ist ein grobkörniger, gleichmäßig gemengter Granit aus dem kleinen Kohlbachthale am östlichen Theile des Südabhanges des Tatragebirges. Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer sind seine Gemengtheile. Ea, Eb wie vor-Er ist ein Gemenge von 1 Th. trachytischer auf 0,419 pyroxenischer Substanz. - F Granit aus dem Völkerthal am mittleren Theil des südlichen Abhanges des Tatra. Grobkörniges, weniger gleichmäßig wie die vorigen gemengtes Gestein. Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesiaund Kali-Glimmer sind als Bestandtheile zu erkennen. Fa.

Fb wie vorher. Das Gestein enthält auf 1 Th. trachytische Gultigkeit 0,202 pyroxenische Substanz. — G Granit von der großen schen Ge-Granitgruppe des Brockens, und zwar vom Holzemmen-plutonische thale oberhalb Wernigerode. Feinkörniges Gemenge aus Orthoklas, Quarz und Magnesia-Glimmer. Ga, Gb wie vorher. Der Granit entspricht einer Mischung aus 1 Th. trachytischer auf 0,18 pyroxenischer Substanz. — H Granit von der Plessburg in der Nähe des Ilsensteins. Feinkörniges, grau-braunes Gestein; besteht aus graulich-weißem Orthoklas und Quarz, wenig Magnesia-Glimmer und noch weniger Oligoklas. Ha, Hb wie vorher. Das Gestein stimmt mit einem vulkanischen Mischlingsgestein überein, welches aus dem Zusammenschmelzen von 1 Th. trachytischer mit 0.10 pyroxenischer Substanz entstanden ist. — I Granit von Heidelberg, von dem feinkörnigen Ganggranit am linken Neckarufer. Er bildet ein gleichmässiges Gemenge aus Orthoklas, Quarz, Kali-Glimmer und Turmalin. Ia, Ib wie vorher. Er stimmt mit einem Mischlingsgestein aus 1 Th. trachytischer und 0.135 pyroxenischer Substanz überein. --K Grobkörniger Diorit aus einem Steinbruch zwischen Zwingenberg und dem Melibokus, wo er ein ebenfalls (L) analysirtes feinkörniges Hornblendegestein durchsetzt. Er ist ein grobkörniges Gestein, bestehend aus Orthoklas, Oligoklas (vorwaltend), Quarz und Hornblende. Ka, Kb wie vorher. Er entspricht einem Gemenge von 1 Th. trachytischer mit 0,45 pyroxenischer Substanz. – L Von dem vorigen durchsetztes, feinkörniges Hornblendegestein vom Melibokus. La, Lb wie vorher. Das Gestein entspricht einem Gemenge von 1 Th. trachytischer mit 3,02 pyroxenischer Substanz. — M Syenit von Blansko in Mähren. Inniges Gemenge aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia-Glimmer und Hornblende. Hier und da kleine Aussonderungen von braunem Granat. Ma, Mb wie vorher. Das Gestein entspricht einem Gemenge von nahe gleichen Theilen (1:0,98) trachytischer und pyroxenischer Substanz. Keines dieser Hornblendegesteine fällt mit der pyroxeni-

schen Geplutonische Gesteine.

Gellugkeit schen Normalmasse zusammen. Diess ist aber der Fall mit der Zusammensetzung des Hornblendegesteins von Hartmannsgrün bei Gieshübel in Böhmen, dessen Analyse von G. Bischof im Jahresber. f. 1851, 844 u. 846 von uns mitgetheilt wurde.

> Tribolet (1) hat Bauschanalysen von quarzführenden Porphyren vorgenommen. Es hat sich aus diesen Untersuchungen ergeben, dass die nicht späterhin umgewandelten Quarzporphyre die Durchschnittszusammensetzung der trachytischen Normalmasse besitzen, und durch Aufnahme von normalpyroxenischer Masse Mischlingsgesteine entstehen, die sich nur wenig von der normaltrachytischen Zusammensetzung entfernen. Auch das unter 8 mitgetheilte Mittel der analysirten Porphyre zeigt eine solche Uebereinstimmung mit der von Bunsen aufgestellten Zusammensetzung der trachytischen Normalmasse (zur Vergleichung mitgetheilt unter 9 der Tabelle), dass an einer gemeinschaftlichen Quelle dieser Gesteine nicht zu zweifeln ist.

-	SiO <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ко	NaO	но	Summe
1 Ja	75,07	2,31	12,24	0,76	0,21	7,00	1,11	0,60	99,30
~ ( <i>b</i>	76,06	15,		0,77	0,21		22	_	100,00
$_{2}$ $\left\{ \stackrel{a}{,}\right\}$	77,91	1,83	12,00	0,21	0,55	6,33	1,04	0,54	100,41
<sup>2</sup> (b	78,01	13,		0,21	0,55	7,	38		100,00
, la	74,21	1,94	13,37	1,00	0,46	4,15	3,56	1,18	99,89
3 {b	75,18	15,	51	1,01	0,47	7.	,83	_	100,00
, sa	72,17	1,50	16,05	2,37	0,83	6,07	1,39	1,62	102,00
4 (b	71,89	17,	48	2,36	0,83	7	,44	_	100,00
- la	76,60	2,49	12,38	1,02	0,20	4,28	1,94	1,08	100,44
5 {b	77,09	15,	42	1,03	0,20	6,	26	_	100,00
6	74,28	2,01	15,12	0,63	0,25	3,42	1,33	3,00	100,00
_ [a	77,92	2,69	10,00	0,76	0,36	5,20	1,13	1,15	99,21
7 {b	79,46	12,	94	0,78	0,37	5,80	1,15	_	100,00
8	77,00	14,	71	0,64	0,34	7,	64		100,33
9	76,67	14,	23	1,44	0,28		38	-	100,00

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 827; Pharm. Centr. 1854, 54; J. pr. Chem. LXI, 508; vgl. Jahresber. f. 1851, 847; f. 1852, 953.

1. Lavendelblauer Porphyr des Thüringer Waldes, wo Guinigkeit er den Gneus durchsetzt. In einer Grundmasse von zerschae Geschee Gesche Geschee Gesche Geschee Gesche Gefressenem, aber nicht verwittertem Ansehen liegen fleisch- Plutonische Gesteine. rothe Feldspathkrystalle. An Quarzaussonderungen ist das Gestein nicht reich. a. gefunden; b. wasserfrei. - 2. Bruchhäuser Steine aus der Nähe von Brilon, den Thonschiefer durchsetzend. Sie enthalten eine Menge kleiner, von der Grundmasse wenig geschiedener Quarz- und Feldspathkrystalle. a. gefunden; b. Berechnung auf wasserfreie Substanz. — 3. Sogenannter granitischer Porphyr von Zinnwald in Böhmen. Dichtes Gemenge von fleischrothen Feldspathkrystallen und rauchgrauem Quarze, bei zurückgedrängter, braunrother Grundmasse. Häufige Einsprengungen einer chloritähnlichen Substanz. a. gefunden, b. wasserfrei. 4. Porphyr von der Insel Arran, wo er einen devonischen? rothen Sandstein durchbricht. Das Gestein ist gelb, enthält viel weiße Feldspathkrystalle und krystallisirten Quarz. a. gefunden; b. wasserfrei. Der Berechnung zufolge würden in diesem Gestein mit 1 Th. normaltrachytischer Masse 0,204 normalpyroxenische Substanz gemischt sein. — 5. Porphyr aus dem Kohlendistricte von Waldenburg in Schlesien, vom Contact des Porphyrgesteins mit dem angrenzenden Conglomerate. Vorherrschende Grundmasse mit sparsamen Feldspathkrystallen. Quarz scheint zu fehlen. a. gefunden; b. wasserfrei. - 6. Eine offenbar pneumatolytisch veränderte Varietät dieses Porphyrs, die sich vom Contact des angrenzenden Gesteins aus einige Fuss weit verfolgen lässt, und sich durch lichtere Farbe, geringeren Zusammenhang und ein erdiges, zersetztes Ansehen charakterisirt. Aeußerlich gleicht das Gestein ganz dem durch noch thätige Fumarolenwirkung zersetzten Trachyt von Laugarfjall am großen Geisir (dessen Analyse in d. Jahresber. f. 1851, Tabelle Kzu S. 848, 3 zu vergleichen ist). Die Gesteine 5 und 6 wurden von Bunsen auf der halben Höhe des Sattelwaldes gesammelt. - 7. Porphyr von Dossenheim bei Hei-In vorherrschendem, hell lavendelblauem Taige

Guilligheit liegen kleine Krystalle von Feldspath und Quarz, welche von Karneol-, Chalcedon- und Quarzdrusen begleitet sind. Der Porphyr bricht aus Gneus, Granit und Syenit hervor, und seine Beschaffenheit und Farbe wechselt sehr nach den Localitäten. Das Gestein stimmt im Wesentlichen mit der normaltrachytischen Zusammensetzung, hat aber einen Ueberschufs an Kieselerde, der sich auf 11,96 pC. berechnet. Da die durchschnittliche Menge der Quarzdrusen bei weitem nicht so viel beträgt, und auch die Kaolinbildungen in der Gegend von Heidelberg nicht hinreichen, eine solche Menge Kieselerde zu liefern, so muss das Gestein ursprünglich Kieselerde aufgenommen haben, und zwar nicht durch Verschmelzung mit einem kieselsäurereicheren Silicate, sondern mit einem Kieselgestein, wie Quarzfels, Sandstein, da der Rest die normaltrachytische Zusammensetzung hat. Porphyr von Rennås in der Gegend von Elfdalen, welchen Delesse (1) untersucht hat, so wie der von Wolff analysirte Porphyr von Halle, stimmen in der Durchschnittszusammensetzung vollkommen mit den untersuchten Gesteinen überein.

> Th. Kjerulf (2) untersuchte einen guarzführenden und dadurch porphyrartigen Trachyt von Kalmanstunga auf Island, wo er zwischen breccienartigen Trachytabänderungen stock- oder gangförmig vorkommt (Analyse a). Die zweite analysirte Varietät (Analyse b) ist aus dem Nordlande, wo der Weg von Fagranes am Skagafjórðr durch das enge Vididalr gegen Grimstungur führt, und zwar ebenfalls aus einem Gange in einem palagonitischen Gestein. stein a hat eine grünliche Grundmasse, in welcher kleine weisse kugelige Parthieen scharf abgesondert liegen, die entweder ganz mit einer harten, weißen, quarzigen Masse gefüllt, oder innen hohl und dort mit wasserhellen Quarzspitzen besetzt sind. Das Gestein b ist noch mehr zersetzt, die Grundmasse schwach gelb-röthlich und fast zerreiblich,

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1850, 794. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 267; Edinb. Phil. J. LIV, 367.

die Quarzkrystalle in mehr unregelmässigen Höhlungen. Gültigkeit des Bunsen. Auf wasserfreie Substanz (das Gestein a gab 1,847 pC., schen Ge-setzes für b gab 1,656 Glühverlust) und Eisenoxydul berechnet ergab putonische Gesteine. die Analyse folgendes Resultat, welches fast mit der normaltrachytischen Zusammensetzung stimmt (1), nur dass der Kieselsäuregehalt etwas größer ist :

```
SiO,
           Al,O,
                    FeO
a 79,11
            11.67
                    1,51
                           0.47
                                   0.07
                                          2,93
                                                 4,24
  80,81
           10,17
                    1,73
                           0,30
                                          4,84
                                                 2,01
```

Die Menge des Quarzes betrug bei einer Handscheidung in b 2,9 bis 3 pC. Da das Aussehen dieser Gesteine an Fumarolenwirkung erinnert, und die freie Kieselerde viel weniger beträgt, als man bei einer Mischung von 5 Th. normalem Trachyt und 1 Th. infiltrirter Kieselerde, welches eine der Analyse b fast ähnliche Mischung giebt, erhalten müsste, so nimmt Kjerulf an, dass der Quarz nicht von infiltrirter, sondern von ausgeschiedener Kieselerde herrührt, welche bei der Zersetzung im Gestein zurückblieb, wobei die Alkalien mit ungefähr der Hälfte der Thonerde als Alains die andere Hälfte der Thonerde, sammt der ganzen Kalkerde und Magnesia, als schwefels. Salze fortgeführt wurden.

Sartorius von Waltershausen (2) hat in einer s. v. walgrößeren Arbeit eine Reihe von Untersuchungen vulkani-Untersuchungen scher Gesteine gegeben und dabei versucht, nach von ihm vulkanische Gesteine. mitgetheilten Formeln aus Analysen gemischter Gebirgsarten, namentlich vieler der von Bunsen und Genth, so wie von ihm selbst ausgeführten von isländischen und sicilianischen Eruptionsgesteinen, vulkanischen Aschen, Tuffen und Palagoniten, ihre mineralogische Zusammensetzung, auch wenn dieselben homogene Massen bilden, so wie die Zusammensetzung der einzelnen Mineralien, und bei den metamorphischen vulkanischen Gesteinen, wie z. B. dem Palagonittuff, selbst eine Reihe neuer idealer Mineralspecies

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1851, 847. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. 8. 793).

s. v. wal durch Rechnung aufzustellen, aus welchen er sich dieselben tershausen's Untersuchun zusammengesetzt denkt. S. v. W. geht bei diesen Berechnungen von der Annahme aus, dass alle nicht umgewandelten vulkanischen Gesteine aus Feldspath, Augit, Olivin und Magneteisen bestehen, auch wenn durch kein Hülfsmittel diese Gemengtheile zu erkennen sind, und dass es nur Eine Feldspathspecies mit schwankendem Kieselerdegehalt gäbe, die aus einem basischen und einem sauren Feldspath, dem Krablit und dem Anorthit, in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sei (1). Bunsen (2) hat gegen die Zulässigkeit solcher Berechnungen von Felsarten gegründete Bedenken erhoben, indem sie nur bei solchen Gesteinen anwendbar seien, welche Mineralsubstanzen enthalten, deren sämmtliche namentlich vicariirende Bestandtheile für jeden speciellen Fall zuvor durch die Analyse ermittelt worden, die ferner aus deutlich individualisirten Fossilien bestehen, und die in ihrem spec. Gew. mit dem Mittel der den einzelnen Gemengtheilen entsprechenden spec. Gewichte im Einklang stehen. Die Mengen von vicariirenden Bestandtheilen seien völlig variabele Größen, und mit könne sie nicht, wie S. v. W. gethan, aus Mittelzahlen verschiedener Mineralsubstanzen berechnen. Bunsen zeigt an mehreren Beispielen, zu welchen unrichtigen Resultaten der von S. v. W. eingeschlagene Weg führt; er beweist namentlich für Obsidian, den S. v. W. auf Feldspath, Augit und Magneteisen berechnet, dass gar kein Magneteisen darin enthalten ist, und dass dann natürlich auch die Feldspath- und Augitmengen illusorische sind. Wir beschränken uns deshalb darauf, aus dem Werke von S. v. W. vorzugsweise die unmittelbaren Resultate mitzutheilen, da diese als Material zu weiteren theoretischen Folgerungen allerdings von Interesse sind.

> Zunächst ergänzen wir nach S. v. W. das im Jahresber. f. 1849, 784 nach Elie de Beaumont mitgetheilte Ver-

<sup>(1)</sup> Vgl. S. 806. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 90.

zeichniss der in vulkanischen Formationen vorkommenden s. v. Waltorshausen/a Elemente. S. v. W. zählt auf: Zirkonium, Lithion, Kohle, Untersachungen über Chlor Eluor Stickstoff, Wasserstoff, Phosphor Ar, vulkanische Bor, Chlor, Fluor, Stickstoff, Wasserstoff, Phosphor, Ar-vulkanisch Gesteine. sen, Selen, Schwefel, Mangan, Titan, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadium, Zinn, Zink, Blei, Silber. Mangan fand derselbe allgemein in den isländischen und ätnaischen Gesteinen, Chrom in geringer Menge im Palagonit von Aci Castello, Vanadium in den isländischen Grünerden vom Berufiord und Eskifiord, Zink in gewissen Sublimationsproducten des Monte-Rosso bei Nicolosi, Zinn mit Schwefel und Selen im Krater des Aetna, Blei in den Sublimationsproducten des Monte-Rosso vom Jahre 1669 in Verbindung mit Kupferoxyd und Spuren von Silber.

Für die vulkanischen Aschen und Gesteine bestätigen die Untersuchungen von S. v. W. die schon bekannte Thatsache, dass in denselben octaëdrisches, meist titanhaltiges Magneteisen eine bedeutende Rolle spielt. Dasselbe ist ein wesentlicher Bestandtheil aller Laven, Tuffe und Asche mamentlich am Aetna, und diese enthalten oft 15 pCraud mehr davon. Es ist für deren Habitus, zumal der Aschen, so wie für ihre metamorphischen Umbildungen von großer Bedeutung. In Verbindung mit dem Eisen erscheinen Mangan, Chrom und Vanadium. Manche Gesteine des Aetna, namentlich die Basalte bei Trezza, den Cyclopen-Felsen gegenüber, und gewisse Grünsteine im Val del Bove, enthalten dieses Erz in sichtbaren Körnern, so dass sie auf die Magnetnadel wirken, und die großen magnetischen Unregelmässigkeiten am Aetna rühren von einer sehr ungleichen Vertheilung desselben her. Dieses titanhaltige Eisen widersteht der vollkommenen Oxydation für geraume Zeit, wird aber zuletzt, besonders bei Aschen, in braunes Eisenoxyd und in Verbindung mit Wasser in gelbbraunes Eisenoxydhydrat verwandelt. In den Laven und älteren krystallinischen Schichten des Aetna widersteht das Eisen der Oxydation viel länger. Bei der Glühhitze im Innern der Vulkane, unter Zutritt von Luft, vielleicht auch von Was-

8. v. Wal- serdämpfen, geht die Oxydation, besonders bei leichten Untersuchun Aschen, viel rascher von statten, und von ihrem Fortschritt hängt die rostbraune oder schwarze Farbe der ausgeworfenen Asche ab, wie sie die verschiedenen Ausbrüche zeigen; indessen wirbeln auch wohl beide Arten, braune und schwarze, bei einem Ausbruche durcheinander. Ausbrüche können Eisenoxydhydrataschen in Eisenoxydaschen umwandeln. Auch unter dem Spiegel des Meeres geht die Verwandlung des Titaneisens in Eisenoxydhydrat vor sich, aber vielleicht nur langsam. In neuerer Zeit sind die Aschen des Aetna mehr von schwarzer Farbe. - Die Aschen unterscheiden sich außerdem noch durch andere chemisch-mineralogische Eigenschaften, durch die Beschaffenheit des in ihnen vorkommenden Feldspaths und durch das Verhältniss desselben zum Augit und Olivin. - Das Titaneisen im Aetna, Vesuv und in manchen anderen Vulkanen liefert das Material zur Bildung von Eisenglanz und Titansäure, die letztere unter der Gestalt des Brookit und Rutil, indem durch Zutritt von Chlor entstandener Eisenund Titanchlorid durch Wasserdämpfe in Eiseneryd und Titansäure zerlegt und diese an den Rändern der vulkanischen Gesteine ausgeschieden werden. Eisenglanz findet sich mit Brookit verwachsen am Aetna in einem Trachyte am Monte-Calvario bei Biancavilla. Anatas fand S. v. W. am Aetna nie.

> Folgendes sind einige der von Sartorius von Waltershausen ausgeführten Aschenanalysen:

	a	ь	c	d	е	f	9
Kieselerde	48,737	47.218	51,941	49,143	47,580	51,304	46,309
Thonerde	17,886	13,579	18,263		20,371	18,408	16,846
Eisenoxyd		17,664	12,528	17,256	12,063	_	_
Eisenoxyduloxyd	_	_	_		_	11,769	14,280
Kalk	5,495	5,525	3,975	6,976	6,431	7,491	10,276
Magnesia	2,534		1,452	2,231	3,216	4,312	5,439
Natron	4,502			3,137	1,662	4,614	3,340
Kali	2,045	1,547	1,593	1,284		1,617	1,411
Wasser	6,63	6,353	6,479	1,046	5,608	0,475	_
Salmiak u. Gyps				_	_		0,518
Schwefelsäure .	_	_	_	-	<b>–</b>	-	2,207

Summe 100,585 98,780 100,624 100,222 99,354 100,000 100,626

a bis e Eisenoxydhydrat - und Eisenoxydaschen; f bis g s. v. Walschwarze Oxyduloxydaschen. — a. Gelbe Asche aus dem stei-Untersuchun len Profil von Cavaseca an der Südostseite des Aetna. vulkanisch Nach der Behandlung der Asche durch Salpetersäure kommen sehr schöne transparente Feldspathkrystalle und Augite in Körnern zum Vorschein. (Wo, wie fast immer, gut ausgebildete Krystalle von Augit, Feldspath u. s. w. in den Aschen vorkommen, da waren sie nach S. v. W. vor dem Ausbruch schon im Innern des Vulkans gebildet und nur von den Wänden losgerissen worden.) – b. Gelb-braune Asche von Cassone, am südlichen Fusse des Zoccolaro. c. Gelb-grauer zerreiblicher Tuff, von der obersten Decke der Rocca della Valle del Bove, 9000 Fuss über dem Meere. - d. Rostbraune Asche aus dem Profil von Cavaseca. Sie ist durch eine spätere injicirte Lava roth gebrannt und enthält viel weniger Wasser, als die anderen Aschen. Dann enthält sie 2 pC. Titan, welches mit dem Eisen zusammengerechnet ist. Auch in a ist Titan enthalten. - e. Gelbgraue Asche von Timpa Canelli an der Südseite des Aetna, etwa 4500 Fuss über dem Meere. Sie enthält deutliche Spuren von Salmiak. - f. Feinkörnige schwarze Asche, welche in Trecastagni gegen das Ende der Eruption von 1811 gefallen ist. — q. Sehr feine hellgraue, staubförmige Asche, welche während der großen Eruption des Aetna im November 1843 in Catania gefallen ist. Die Schwefelsäure ist vielleicht als basisch-schwefels. Thonerde, vielleicht als freie Säure zugegen, da sie sauer reagirt.

Wir theilen ferner einige Analysen vulkanischer Gesteine mit, welche S. v. W. angestellt hat.

	SiO,	Al,O,	FeO	Fe,O,	CaO	MgO	NaO	KO	НО	Summe
A	79,860	13,698	3,0	50	0,441	0,388	_	<b>—</b>	_	97,437
B	56,571	18,556		8,394	6,599	3,504	2,129	3,447	0,791	99,991
$\boldsymbol{c}$	58,138	22,461	5,357	_	5,203	1,371	5,686	0,048	1,235	99,499
D	55,276	17,752	-	11,600	6,244	2,420	5,852	1,716	0,467	101,327
R	49.170	15.907	11.966	_	10.260	4.774	4.280	2.230	·	98,537

A ist ein Klingsteinschiefer von Helgastadir, der Localität, wo der isländische Doppelspath gefunden wird. Die Alkalien wurden nicht bestimmt. — B ist ein fleischrothes

s. v. wal trachytisches Gestein, welches die Basis der Serra Gianni-Untersuchun cola im Val del Bove bildet, etwa 6000 Fuss über dem gen über vulkanische Meere. Es hat eine feldspathreiche, deutlich krystallinische Grundmasse, in der hin und wieder lauchgrüner Augit und schwarze Hornblende dicht neben einander liegen. Gew. approximativ = 2,579. — Weiterhin analysirte er ein Gestein (C) von krystallinischer Feldspathgrundmasse, die frei von Augit und Hornblende ist. In dem Feldspath liegen zuweilen zolllange Hornblendekrystalle ausgesondert. Das Gestein ist grünlich oder graugrün, und wird von S. v. W. mit dem Namen ätnaischer Grünstein bezeichnet. kommt vor in einem sternförmigen Gangsystem, dessen Centrum im südwestlichen Theile des Val del Bove liegt. Spec. Gew. = 2,634. - D ist ätnaischer Klingsteinschiefer von Serra Vavalaci im Val del Bove, seiner Entstehung nach einer späteren Zeit angehörend, als der erwähnte Trachyt und Grünstein, die er gangförmig durchsetzt. Er ist aschgrau, dicht und feinkörnig, aber mit erkennbarer feldspathreicher Grundmasse, in der nadelförmige kleine Augitkrystalle ausgesondert liegen. — E Analyse einer wahrscheinlich aus der Römerzeit herstammenden ätnaischen Lava, die nördlich von Catania ansteht, von Joy aus Boston. Mittel aus drei Analysen. Der Verlust rührt wahrscheinlich von der fehlerhaften Wasserbestimmung und der Berechnung des Eisens auf Oxydul her.

> Die meisten Untersuchungen von S. v. W. betreffen die sicilianischen und isländischen Palagonittuffe. In denselben findet sich außer reichlichen kleinen Olivinkrystallen ein bei der Auflösung in Säure unzersetzter Rückstand, der im Allgemeinen aus Augit und einem schwer aufschließbaren Feldspath, z. B. Oligoklas, oder aus einer Zusammensetzung und Verschmelzung beider, aus einem Trapp oder Basalt, welcher der Metamorphose entgangen ist, besteht. Die Basaltfragmente sind oft bis zu einem Fuss im Durchmesser, bis zu mikroscopischen Stückchen. Der durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzbare Theil dieser

bmarinen Tuffe enthält außer zufälligen Beimischungen von 8. v. walivin und kohlens. Kalk den eigentlichen palagonitischen Untersuchunneil und ein wasserfreies, dem Palagonit eng verbundenes vulkanische Gesteine. 10 norphes Mineral, dem Sartorius den Namen Sideromelan ilegt, dessen Existenz er aber blofs dadurch begründet, s es verdünnter Salzsäure, welche den Palagonit zersetzt. was länger widerstehe, als dieser. Dieser folglich sehr oblematische Sideromelan gleicht an Farbe, Glanz und uch dem Obsidian, nur ist seine Härte bedeutend gerinr und erreicht kaum die des labradorischen Feldspaths. as spec. Gew. ist = 2,531. Nach Sartorius besteht der lagonit von Sudafell aus etwa 3/4 Palagonit, dem einige ocent kohlens. Kalk und unlöslicher Rückstand beigeischt sind, und aus 1/4 Sideromelan. Zwei Analysen des zteren von Sudafell ergaben A, B, und nach Abzug des ickstands und Wassers C der Tabelle S. 881.

Unter der Voraussetzung, dass der Sideromelan ein abrador sei; ferner nach der bei dieser Annahme gefunnen Nichtübereinstimmung der beobachteten mit der rechneten Analyse, und eines dem zu Folge gemachten bzugs von 1,743 pC. Olivin, erreicht S. v. W. endlich der That die Formel RO, SiO<sub>3</sub> + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>, und hält en Sideromelan also für einen sehr eisenoxydreichen amorien Labrador und insofern für eine selbstständige Species, elche sich zum krystallisirten Labrador verhalte, wie der bsidian zum Krablit.

Der durch Salzsäure gelöste palagonitische Theil hatte 1 Mittel aus zwei Analysen die Zusammensetzung D. Der alagonit soll nach S. v. W. durch Aufnahme von 3 Atomen asser aus dem Sideromelan ntstanden sein.

S. v. W. untersuchte auch Palagonite des Val di Noto. ie Grundmasse eines solchen, der zuweilen Fragmente derer conchylienführender Tuffe enthält, besitzt eine helle aunröthliche Färbung und ist mit kleinen mikroscopischen inktchen, auch hin und wieder mit etwas größeren Einhlüssen eines weißen Zeoliths innig durchwebt. Kleine

s. v. wal. Olivinkrystalle, theilweise zersetzte labradorische Feldspathe Untersuchun- und zahllose schwarze, kleine, sehr glänzende Augite liegen in der feinkörnigen palagonitischen Grundmasse. Die Analyse der Grundmasse E, F. In diesem helleren Tuff liegt bisweilen ein tiefdunkelbrauner Palagonit breccienartig eingeschlossen, dessen Analyse die bei G angeführten Resultate ergab. (Bezüglich der Discussion der Analyse dieser Substanz, welcher S. v. W. den Namen Korit beilegt, sowie der folgenden, aus denen ebenfalls eine Anzahl neuer, dem Palagonit analoger, idealer Mineralspecies berechnet werden (Hyblit, Notit, Siderosicilit, Trinacrit), müssen wir auf dessen Abhandlung selbst verweisen und auf Bunsen's (1) kritische Bemerkungen über das höchst Unsichere in der Annahme solcher nicht darstellbarer und durch den Calcul geschlossener Mineralien von unbekannten Eigenschaften.) Der Rückstand besteht aus halbzersetztem Labrador und schönen glänzenden kleinen Augitkrystallen. - Hund I ist ein colophoniumbrauner Palagonit vom Val di Noto. Diesem Palagonit ist kohlens. Kalk beigemengt. Der in Säuren unlösliche Rückstand enthält Feldspath und einen dunkellauchgrünen Augit. - K ist Palagonit aus der Nähe des vorigen. - L, M Palagonit von demselben Orte, der frei von kohlens. Kalk ist, aber beigemischten Olivin enthält. - N, O Palagonit, gleichfalls aus dem Val di Noto. Er enthält ebenfalls kohlens. Kalk. - Zur Vergleichung mit diesen Palagoniten aus der Nähe von Palagonia untersuchte S. v. W. den schwarzen Basalttuff von Militello, P, von dem eine mehrere Meter dicke Schicht im Thale gegen Scordia zu, im Fondo di Gallo zwischen tertiärem Mergel ansteht, und der selbst sehr versteinerungsreich ist. Er ist ein durch eingeschlossene organische Reste, beigemengten kohlens. Kalk und einige andere Stoffe verunreinigter Palagonit, der große Aehnlichkeit mit dem Tuff von Seljadalr und Foss Vogr in Island hat. Das spec. Gew. dieses Palagonittuffs fand S. v. W. = 2,166, seine Härte gleich der des Kalk-

<sup>(1)</sup> In der S. 872 angef. Abhandlung.

spaths. Olivin ist in demselben in zahllosen kleinen Kry- 8 v. walstallen verbreitet. Der unlösliche Rückstand besteht aus Untersuchungen über unzersetzten Feldspaththeilchen, Augitkrystallen und wahr- vulkanische Gesteine. scheinlich Titanit. - Der Tuff von der Südspitze Siciliens. bei der Tonnara von Capo-Passaro, der in Verbindung mit einem Hippuritenkalk vorkommt, zeigt deutlich seinen Ursprung aus allmälig umgewandelten Aschen eines früheren submarinen vulkanischen Ausbruchs. Es finden sich in dem Tufflager auch noch Kügelchen von Kalkspath, von der Größe einer Erbse, mit Augit- und Feldspathfragmenten. und ein dunkelbraunes, diesem Tuff beigemengtes Mineral, welches sich durch Farbe und Spaltbarkeit vom Palagonit unterscheidet, mit einander cementartig verbunden. Analyse des letzteren, das kaum die Härte des Kalkspaths erreicht und ein spec. Gew. von 2,713 hat, ist unter Q, und die nach Abzug des Rückstands auf 100 reducirte Analyse unter R mitgetheilt. Der unlösliche Rückstand besteht aus schwarzgrünem Augit und kleinen angefressenen, größtentheils zersetzten Feldspathlamellen. Da aus der Analyse R keine einfache stöchiometrische Formel abzuleiten ist, so betrachtet S. v. W. das Mineral aus zwei andern zusammengesetzt, von denen das erste die Formel 2 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub> + 3 HO habe und das er Siderosilicit heifst, das zweite aber, von ihm Trinacrit genannt, die Formel 3 (R2O3, SiO3) +3 RO, SiO, + 9 HO besitze. - Schliefslich untersuchte S. v. W. den Palagonit von Aci Castello, ein Conglomerat von größeren und kleineren Bruchstücken von Laven, Schlacken, Basalttrümmern, welche durch die Palagonitsubstanz, die durch Adern, kleine Gänge und Nester von Phillipsit, Herschelit und Kalkspath durchzogen ist, ver-Nach der Auflösung des hell-colophoniumbraunen Palagonits in Salzsäure bleiben eine Masse etwa millimeterlanger, sehr deutlich ausgebildeter, lauchgrüner Augitkrystalle, ferner kleine Olivine (die jedoch nur vor der Zersetzung zu erkennen sind), sowie rautenförmige, wasserhelle Täfelchen eines Feldspaths, so wie ein anderer,

s. v. wal sehr kieselerdereicher Feldspath zurück. Das Endresultat Untersuchun verschiedener Analysen findet sich unter S. Dieser Palarulkanlische gonit enthält sehr deutliche Spuren von Chrom und Kupfer, vielleicht auch von Lithion. - Die Analysen von zwei anderen Palagonittuffen von Aci Castello folgen unter T und U.

> Endlich hat Sartorius von Waltershausen eine große Reihe von Analysen von Zeolithen angestellt, deren innige Verbindung mit den Palagoniten auf einen causalen Zusammenhang zwischen ihnen hinzuweisen scheint. Die Analysen sind in dem mineralog. Theil dieses Jahresberichts mitgetheilt.

> Was die Entstehungsweise des Palagonits angeht, so sollen nach S. v. W. in Uebereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Theorie der Zusammensetzung der Feldspathe aus basischen und sauren Endgliedern in schwankenden Verhältnissen nur der basische Theil derselben, besonders der S. 877 erwähnte s. g. Sideromelan, oder überhaupt basische Feldspathe die Metamorphose in Palagonit erleiden, neutrale oder saure Feldspathe aber überhaupt nicht von dieser Metamorphose betroffen werden können, wefshalb auch in allen Urgebirgen und in der Trachytformation keine Palagonite gefunden werden. Die Bildung des Palagonits ist nach S. v. W. unter dem Meere, oft unter einem hohen Druck und durch die Wirkung von heißem kohlensäurehaltigem Meerwasser auf vulkanische Aschen vor sich gegangen. Dass die Bildung unter dem Meere statthatte, kann aus zahllosen Meeresconchilien, namentlich im Palagonit des Val di Noto, geschlossen werden. Das Material zum Umsatze der isomorphen Bestandtheile in den Aschen ist zum Theil aus dem Meerwasser, zum Theil aus den schon vorhandenen Gesteinen entnommen worden. Das Eisenoxydhydrat kam aus vulkanischen Gesteinen, vorzugsweise aus zersetztem Magneteisenstein, oder auch aus eisenreichem Feldspath, dem Sideromelan. Der Gehalt des Palagonits an Magnesia und Kalk rührt nicht oder nur zu dem geringsten Theil aus dem zersetzten Augit oder Olivin der vul-

kanischen Aschen her, da sich diese Mineralien fast in der- 8. v. Walselben Menge, wie in den Aschen, im Palagonit wiederfinden, Untersuchungen über und da auch ferner in Island magnesiahaltige Kalksteine vulkanische Gesteine. fehlen und in Sicilien weit von der Palagonitformation entfernt sind. Die Magnesia hat ihren Ursprung in der schwefels. Magnesia und in dem Chlormagnesium des Seewassers, indem dem Meere dafür Chlorcalcium, Chlornatrium und Chlorkalium wiedergegeben wurde.

Die Metamorphose, welche die Zeolithe und den damit in Verbindung stehenden Kalkspath, Chalcedon und plastischen Thon hervorrief, bestand in einer langsamen Umbildung besonders der festen vulkanischen Gesteine, in denen sie auch vorzugsweise auftreten.

	SiO <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	но	Rück- stand	Summe
Ā	45,103	13,734	18,522	_	8,103	3,212	2,329	0,951	0,349	6,522	98,825
B	43,340	•	*)	_	8,970	2,104	2,177	1,177	0,349	10,232	_
$\boldsymbol{c}$	48,760	14,936	20,143	_	9,515		2,484		-	_	99,862
D	41,464	10,905	18,124	! —	8,545	4,797	0,638	0,403	14,494 **)	-	99,370
E	36,129	12,714	13,549	<b> </b>	7,825	5,721	0,998	1,261	15,189	6,502	99,888
F	38,689	13,614	14,508	_	8,379	6,126	1,069	1,350	16,265	_	100,000
G	36,219	7,549	22,230	_	4,909	4,252	0,933	0,468	11,225	10,988	98,773
H	35,517	7,970	19,801	_	4,306	6,867	3,319	1,637	18,126 **)	2,457	100,000
1	36,411	8,171	20,300	_	4,114	7,040	3,403	1,678	18,583 **)	_	100,000
K	35,747	9,242	21,689	_	4,813	5,950	2,124	0,706	14,910	5,027	100,208
L	39,075	9,635	19,641	_	4,265	3,141	3,814	1,053	15,017	3,870	99,511
M	40,856	10,074	20,536	_	4,460	3,284	8,988	1,101	15,701	- 1	100,000
N	38,577	5,777	19,676	<b> </b> —	5,835	10,570	0,883	0,896	18,750	4,036	100,000
0	34,989	6,020	20,504	_	6,080	11,015	0,920	0,934	19,538	-	100,000
P	37,833	10,346	14,209	1,604	9,708	6,535	0,926	1,003	10,690 †)	7,064	101,084
Q	32,591	6,687	43,271	l <del>-</del>	0,666	1,181	1,082	0,882	10,661	3,310	100,280
R	33,609	6,896	44,567	l —	0,687	1,218	1,116	0,913	10,994	-	100,000
S	34,509	7,273	19,619	<b> </b>	4,960	4,503	6,748	0,883	14,853	6,652	100,000
T	37,105	8,975	15,690	_	6,353	6,560	6,186	0,917	13,859 **)	4,355	100,000
U	83,546	9,667	16,724	_	8,465	8,454	1,982	2,648	6,545	11,969	100,000
sici			nt. — **) lor, Phos					1,130 K	ohlensäure.	Aufserde	m fanden

H. C. Sorby (1) hat sich mit dem Ursprung der Ursprung transversalen Schieferung der Gesteine beschäftigt, und der transversalen seine Ansicht über dieselbe stimmt im Allgemeinen mit der von Philipps und Sharpe überein, dass die Schiefer-

<sup>(1)</sup> Edinb. phil. J. LV, 187.

Ursprung der gesteine eine große Veränderung in ihren Massenverhältfransversalen siesen erlitten haben; daß diese Veränderungen immer mit
der Richtung und der Stärke der Schieferung zusammenhängen und der Art sind, daß die Schieferung in der Richtung der größten Verlängerung und in einer auf die Richtung des größten Drucks senkrechten Ebene stattfindet,
was Sorby weiterhin durch mikroscopische Untersuchungen
über die Lagerung der kleinsten Gesteinselemente zu beweisen sucht. — Sedgwick (1) ist mit dieser Ansicht über
die Entstehung der Schieferung durch Druck nicht einverstanden, da man sie keineswegs immer da finde, wo ein
ungeheurer Druck stattgefunden habe, und sucht die Ursache
vielmehr in einer Molecularveränderung in den Gesteinen

Oolithstructur. J. Fournet (2) ist der Ansicht, dass die oolithische Structur sich häufig innerhalb der Ablagerungen bei ungestörter Ruhe derselben durch Concretion des kohlens. Kalkes gebildet habe, und nicht nothwendiger Weise das Resultat eines Niederschlags in bewegtem Wasser sei. Er begründet seine Meinung durch die Beobachtung ähnlicher concretionärer Bildungen, welche sich im Löss von Lyon finden (3).

nach ihrer Erhebung und ihrem Festwerden.

Achateructur. Auf die Betrachtungen von Th. Gümbel (4), welcher die innere Structur der Achatkugeln in einer zur Kugelbildung führenden Wirbelbewegung des amorphen flüssigen Stoffes sucht, können wir hier nur verweisen.

Eindrücke in Geschieben.

Ueber die bekannten Eindrücke in den Geschieben der Molasse-Formation der östlichen Schweiz hat J.D.D eicke (5) geschrieben. Er kommt zu dem Schlus, das dieselben von langsamen aber anhaltenden Bewegungen herrühren, welche keineswegs mit einer Erweichung und chemischen Wirkung verbunden waren. Auch Nöggerath läst sich über diese

Instit. 1854, 52. — (2) Compt. rend. XXXVII, 926; Instit. 1858,
 420. — (3) Vgl. zur Geschichte der Ursachen der Rogensteinbildungen im Jahresber. f. 1852, 921. — (4) Jahrb. Miner. 1853, 153. — (5) Jahrb. Miner. 1853, 797.

Geschiebe vernehmen, ohne neue Gesichtspunkte für deren Beurtheilung aufzustellen (1).

J. Fournet (2) widerspricht nach seinen Beobachtungen Stalactiten. in den Höhlen des Dep. de la Drôme der gewöhnlichen Annahme, dass die Kalkstalactiten und Kalksinterbildungen im Augenblick ihrer Entstehung fest seien, und will seine Ansicht über einen vorhergehenden weichen Zustand derselben auch auf manche Kalkbildungen des Meeres ausgedehnt wissen. In den Höhlen von Brudoure und Saint-Nazaire waren die meisten Stalactiten vollkommen fest, einige aber, wo das Wasser langsam durchschwitzte, waren zum Theil weich und plastisch und bildeten das, was die Mineralogen mit den Namen Mondmilch, flüssige Kreide, Kreideguhr u. s. w. belegen. Ihre Entstehung erklärt Fournet folgendermaßen. Das Wasser verliert einen Theil seiner Kohlensäure, sobald es in der Höhle ankommt, und es schlagen sich Kalktheilchen nieder. Diese letzteren werden nicht alsbald von anderen ergriffen und umhüllt, sondern es bildet sich vielmehr ein Magma. Das aufgesaugte Wasser fährt fort durch die Masse durchzuschwitzen und bildet auf derselben neue weiche Absätze, während es zugleich im Innern neue Kalktheilchen absetzt, und hiermit fängt die Erhärtung an, so dass man am Ende eine im Inneren harte und auf der Oberfläche weiche Concretion hat. Hierzu kommt noch, dass bei der langsamen Ablagerung im Inneren der Kalk krystallisirt, und die Krystallisation vom Mittelpunkte nach der Peripherie allmälig abnimmt. Diese Arten der Stalactiten sind mehr blumenkohl- und schwammartig, während sich durch schnelle Ablagerung Säulen u. s. w. bilden. Zum Beweis, dass ähnliche Vorgänge auch im Meere stattfinden, führt Fournet eine alte Beobachtung von Spallanzani aus der Nähe von Messina

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 667. -(2) Compt. rend. XXXVI, 987; vgl. S. 846 dieses Berichts.

an, wo ein sich unter Wasser bildender Muschelsandstein allmälig Festigkeit erlangt.

Versteinerungsprocess. Marcel de Serres (1) beschreibt einen noch in der Bildung begriffenen Muschelsandstein aus der Bucht von Bahia, mit versteinerten Cypräen, welche daselbst auch noch lebend vorkommen. Der von Serres (2) aus seinen Untersuchungen gezogene Schlufs, dass sich noch gegenwärtig Versteinerungen und Versteinerungen führende Sandsteine bilden, ist schon seit langer Zeit durch vielfache andere, hier nicht weiter namhaft zu machende Beobachtungen hinreichend erwiesen.

Hinsichtlich einiger Analysen fossiler Knochen verweisen wir auf S. 614 f.

Ueber fossiles Holz und Bernstein in Braunkohle aus Gishiginsk in Kamtschatka hat Mercklin Mittheilungen gemacht (3).

Ueber Analysen fossiler Holzstämme und sogenannter versteinerter Kohlen vgl. S. 917.

Auswürflinge aus Vulkanen.

Scacchi (4) in Neapel zählt folgende Mineralien auf, welche unter den Auswürflingen des Vesuvs erkannt worden sind: Zeagonit, Phillipsit, Analzim, Comptonit, Albit, Hornblende, Anhydrit, Anorthit, Apatit, Arragonit, Augit (schwarz, grün und gelb), Hauyn, Blende in Begleitung von Bleiglanz, Kalk (mehr oder weniger magnesiahaltig), Zirkon, Epidot, glasiger Feldspath, oft als Pseudomorphose nach Leucit, Flufsspath, Gehlenit? (gehört theils zum Idokras, theils zu Melilith), Gyps, Graphit, Granat, Idokras, Hydro-Dolomit (Dolomit-Sinter von Kobell), Lasurstein, Leucit, Limonit, Magneteisen, Mejonit, Mizzonit (Scacchi, dem Mejonit verwandt), Melilith, Glimmer, Nephelin, Eisenglimmer, Periklas, Peridot (grün als Olivin, weifs in der Regel von Spinell begleitet), Eisenkies, Magnetkies, Quarz, Rya-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVI, 14; Instit. 1853, 3. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1238. — (3) Petersb. Acad. Bull. XI, 81. — (4) Jahre. Miner. 1853, 257.

kolith (durch äußerliche Merkmale von glasigem Feldspath nicht zu unterscheiden), Sarkolith (pflegt den Melilith zu begleiten), Sphen, Sodalith, Schwesel, Spinell, Humit, Wollastonit. Hierzu kommen noch die im Jahresber. f. 1852, 906 als Fumarolenproducte des Vesuvs erwähnten Substanzen.

Eine Untersuchung des auf Lava von der Eruption am Uraprung 5. Februar 1850 befindlichen, als Chlornatrium betrachteten des Stein. Salzes, wurde von G. Bischof (1) vorgenommen. Analyse ergab 46,16 pC. Chlornatrium, 53,84 Chlorkalium, und Spuren von schwefels. Natron. Beim Austrocknen in der Siedhitze gab dieses Salz, welches eine meist unkrystallinische Masse bildete, sehr viel Wasser. Beim nachherigen Glühen zeigte sich nur ein Gewichtsverlust von 0,13 pC., wobei sich ein Salz, wahrscheinlich Salmiak, sublimirte. Bischof macht darauf aufmerksam, dass solche Salze nicht vom Meerwasser, noch vom Steinsalz, noch von einem irgend bekannten Vorkommen des Chlornatriums herrühren können, wohl aber könnten sie durch salzsaure Dämpfe, welche Lava zersetzt hatten, erzeugt sein. Zum Vergleich stellte er Analysen von Steinsalz aus Wieliczka, Berchtesgaden, Hall in Tyrol und Hallstadt in Oestreich an (2), und verglich dieselben mit den bereits vorhandenen Analysen des Steinsalzes von Schwäbisch Hall, von Vic, aus Algerien und von Holston in Virginien. Alle diese Salzsorten sind sehr rein. Das von Wieliczka ist das reinste; es enthält nur eine Spur von Chlormagnesium. Das Chlornatrium in den übrigen schwankt zwischen 99,9 und 97 pC. Unter 14 Proben enthalten nur 6 Chlormagnesium (0,12 bis 1,11 pC.) und nur 7 schwefels. Kalk (0,02 bis 3 pC.); bloss das Steinsalz von Hallstadt zeigte Spuren von Chlorkalium. Salze, die vor unseren Augen in den russischen Salzseen

entstehen, haben die größte Aehnlichkeit mit dem Stein-

<sup>(1)</sup> G. Bischof's Lehrb. der chemischen Geologie, Bd. II, 1669; Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl., 1853; Jahrb. Miner. 1853, 721. - (2) Vgl. S. 853.

vulkanischer

Ureprung Salze. Das Salz aus dem Eltonsee, der so bedeutende Mengen Salze und des von Chlormagnesium enthält, schliesst davon nur 0,13 pC. ein und enthält 98,8 Chlornatrium. - Bisch of stellte auch Versuche an über die Vertheilung des Salzgehaltes in einer hohen Säule von salzhaltender Flüssigkeit, und bewies, dass in einer ruhig stehenden Säule einer gleich starken Salzlösung eine Sonderung nach langer Zeit eintritt, wodurch eine stärkere Lösung zu Boden sinkt. auf- und absteigenden Strömungen in einer solchen Säule, welche durch Temperaturveränderungen des umgebenden Raumes bewirkt werden, wurden einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und gezeigt, dass sie der Sonderung des Salzgehaltes entgegen wirken.

des Natron salpeters.

Ueber das Vorkommen des Natron-Salpeters in der Provinz Tarapaca im südlichen Peru berichtet Bollaert (1) ohne neue Thatsachen zur Entstehungsgeschichte desselben mitzutheilen.

Gesteinssersetsungen. Mineralien.

Die Versuche von Durocher (2) über die Absorp-Absorption des atmosphärischen Wassers durch Mineralsubstanzen sind von Interesse für die Lehre von den Zersetzungen und Umwandlungen derselben. Durocher liess bei diesen Versuchen die Mineralien unter einer Glocke in feuchter Luft 4 Jahre lang liegen, und dabei ergaben sich die unten mitgetheilten Resultate. a. Name der Mineralien. b. Fundc. Hygroscopisches Wasser, entweichend zwischen 15 und 100°. d. Dasselbe, entweichend zwischen 100° und Dunkel-Rothglühhitze. e. Absorbirtes Wasser, das sich nur zwischen 100° und der Rothglühhitze entwickelte. Mengen sind in Zehntausendtheilen ausgedrückt.

<sup>(1)</sup> Karsten u. Dechen's Archiv f. Mineralogie u. s. w., XXV, 667; Journ. of the geograph. Soc. of London, XXI, 99; Jahrb. Miner. 1853, 833. — (2) Compt. rend. XXXVI, 870; Pharm. Centr. 1853, 898; Jahrb. Miner. 1853, 696.

а	<b>b</b>	c	d	e
Orthoklas	Utö	3	25	13
Desgl.	Becanne, Ille-et-Vilaine	12	51	14
Desgl.	Huelgoat, Finisterre	19	66	0
Glasiger Feldspath	Mont Doré, Puy de Dome	4	88	6
Albit	Les Touches, Loire inférieure	10	58	8
Oligoklas	Skotwäng, Schweden	2	19	4
Dichter Feldspath	Sala, Schweden	0	5	2
Desgl.	Mont-Aventin, Garonne supér.	10	55	19
Glimmer	Saint-Malo	38	266	23
Hornblende	Frederikvärn	7	28	11
Augit	Neapel	6	50	11
Magneteisen	Skotwång, Schweden	4	9	4
Eisenglanz	Elba	3	11	4
Blutstein	Desgl.	12	58	10
Pyrolusit	Desgl.	13	72	16
Braunit	Ilmenau	20	61	19

Absorption des Wassers durch Mineralien

J. Bouis (1) untersuchte die unter dem Einflusse der Einwirkung warmen Schwefelquellen von Olette in den östlichen Py- Schwefelquellen auf renäen, namentlich der Quelle de la Cascade, deren Temperatur 78° ist, gebildeten Zersetzungsproducte von Gesteinen. Die genannte Quelle entspringt aus einer grauen Felsitmasse, die von weißen Quarzadern durchzogen ist und ein spec. Gew. von 2,86 besitzt. Die Zusammensetzung derselben ist im Mittel von mehreren Analysen:

Das Pulver des Gesteins enthält eine gewisse Menge Wasser, die es nur in der Rothglühhitze fahren lässt. Durch die Einwirkung des alkalischen Schwefelwassers wird dieses Gestein sehr verändert und man kann alle Stufen der Umwandlung desselben in Kiesel verfolgen. Zuerst wird dasselbe lebhaft roth, dann blättert es sich, wird endlich zerreiblich, gebleicht, bimssteinähnlich und besteht zuletzt aus reiner Kieselerde. Nach dem Grade der Zersetzung lieferten die Analysen 98, 99,5 und endlich 100 pC. Kieselerde, die gewöhnlich schneeweifs, bisweilen auch von Eisen und Mangan gefärbt, zerreiblich und porös ist. In den Spalten bilden sich Kieselstalactiten. Diese Kieselerde ist

<sup>(1)</sup> Compt. rend. XXXVII, 234; Phil. Mag. [4] VII, 68.

quellen auf Gesteine.

Einwirkung mitunter von Gypskrystallen bedeckt, enthält auch bisweilen sehr kleine Quarzkrystalle. Auch findet sie sich im gelatinösen Zustande vor, wo man sie oft mit Glairine verwechselt hat, hüllt Pflanzen ein, die auf dem Felsen wachsen, und liefert durch Austrocknen eine Masse, welche wie Pappe aussieht. Die poröse Kieselerde ist das Residuum von der Auslaugung des Gesteins, sie ist in schwachen Alkalien und Säuren unauflöslich; die andere schlägt sich aus ihrer Auflösung im Wasser nieder und ist selbst sehr leicht in Alkalien und Säuren löslich. – Das Wasser der Quelle setzt einen rothen Schlamm ab, welcher besteht aus :

so dass also die Alkalien aus dem Gestein entfernt, das Eisenoxydul als Oxyd mit der Thonerde abgelagert wurden und die Kieselerde sich vermindert hat.

Auf einem von der Quelle de la Cascade benetzten Felsen setzt sich die S. 818 besprochene weiße Zeolith-Substanz ab.

In den Spalten der Quelle de la Cascade setzen sich weiße oder gelbliche Ausblühungen ab, welche entweder aus Kali-Alaun oder aus schwefels. Natron bestehen, meist aber aus diesen beiden Salzen gemischt sind. Diese Producte rühren offenbar von der Bildung der Schwefelsäure aus dem Schwefelwasserstoffe in dem porösen Gestein her, während der Schwefel, der ebenfalls vorkommt, sich nur zeigt, wenn das Gestein nicht porös ist; letzterer setzt sich aus dem durch irgend eine Ursache in Berührung mit der Luft bewegten, mit Schwefelalkalien beladenen Wasser ab.

Schwebende Theile des

- G. Bischof (1) hat eine Untersuchung der schwe-Flushwassers benden Theile des Wassers der Donau und der Weichsel vorgenommen, welche sich der im Jahresber. f. 1852, 982 mitgetheilten vom Rhein an die Seite stellt. Das Wasser der Donau war bei Wien am 5. August 1852 geschöpft,
  - (1) G. Bischof's Lehrbuch d. chem. u. physikal. Geologie, Bd. II, 1587; Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl., 1853; Jahrb. Miner. 1858, 721.

und enthielt in 100000 Theilen 23,377 feste Bestandtheile, wo- Schwebende Theile des von 14,14 Th. aufgelöste, die übrigen 9,237 schwebende Plutewa waren. Von den letzteren ist I die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Antheils, II die des durch kohlens. Kali aufgeschlossenen Antheils, III die Zusammensetzung des Ganzen, IV die des unlöslichen Antheils nach Abzug des Glühverlusts. - Das Wasser der Weichsel wurde geschöpft im März 1853 bei einer Wasserhöhe von 15 Fuß und während des Eisgangs, und enthielt in 100000 Wasser 5,82 schwebende Theile, 20,05 aufgelöste Theile; Wasser, geschöpft am 1. April, enthielt 16,05 fixe Bestandtheile, wovon 2,53 schwebende, 13,52 aufgelöste Theile waren. Nur die schwebenden Theile vom März wurden untersucht. Sie brausten gar nicht mit Säuren. V ist die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Antheils. VI ist der durch Aufschließen erhaltene Antheil, VIII die Zusammensetzung des Ganzen, VIII die Zusammensetzung nach Abzug der organischen Substanzen und des chemisch gebundenen Wassers. - Beim Wasser der Donau bei Wien ist der Gehalt an Carbonaten im Sedimente viel bedeutender als in dem des Rheins, und dasselbe ist in dieser Beziehung dem ähnlich, welches der Rhein im Bodensee absetzt. Zu entscheiden ist noch die Frage, ob von Wien bis zum schwarzen Meere nicht ebenfalls die Carbonate vollständig aufgelöst werden.

		I	п	III	IV	V	VI	VΠ	VIII
Kieselsäure .		5,04	39,98	45,02	80,28	0,12	49,55	49,67	64,92
Thonerde .		2,42	5,41	7,83	10,87	1,72	10,26	11,98	15,66
Eisenoxyd .		7,76	1,40	9,16	2,81	3,24	8,49	11,73	15,33
Kalk	ø.	_	0,34	0,34	0,68	0,47	0,41	0,88	1,15
Magnesia		-	0,42	0,42	0,84	0,25	0,02	0,27	0,35
Kohlens. Kalk		24,08	<u> </u>	24,08	1 <u>-</u>	<u> </u>	<u> </u>	_	_
" Magnesi:	A.	6,32	_	6,32		_	_	_	
Org. Subst. un				,					
wahrscheinlich	h	<b>!</b>				1	İ		
Alkalien .			2,25	2,25	4,52	_		-	_
Kali		-	<u> </u>	<u> </u>		_	1,29	1,29	1,69
Natron		l —	_	_	) —	_	0,69	0,69	0,90
Glühverlust .		0,57	4,01	4,58	_	—	23,21 *)	23,21 *)	<del>-</del>
Summe .		46,19	53,81	100,00	100,00	5,80	93,92	99,72	100,00

\*) Organ. Substancen und Wasser.

An diese Untersuchungen schließen sich diejenigen an, welche P. Harting (1) über den Boden unter Amsterdam angestellt hat. Durch Bohrversuche wurden in Amsterdam bis zu einer Tiefe von 232 Fuss 19 verschiedene Schichten durchbohrt. Es wechseln 11 thonige Schichten von 153 Fuss Gesammtmächtigkeit, mit 8 Sandschichten von 79 Fuss Gesammtmächtigkeit. In Tiefen von 200 bis zu 900 und 1800 Fuss wurde bloß Sand gefunden. Vier von jenen Thonschichten wurden analysirt.

	I	IA	II	II A	ш	III A	IV	IV A
Kieselsäure	44,35	64,51	76,14	87,41	48,79	83,17	43,93	56,71
Thonerde u.Eisenoxyd	19,78	28,77	6,75	7,75		11,13	19,06	24,61
Eisenoxydul	1,70	2,47	0,93	1,07	1,13	1,93	6,60	8,52
Manganoxyd	<u> </u>		0,50	0,57	0,90	1,54	0,63	0,81
Kalk	Spur	_	0,66	0,76		0,65	2,36	3,05
Magnesia	1.12	1,63		2,08		1,31	4,02	5,19
Kali	0,62		0,10	0,11	0,16	0,27	0,41	0,53
Natron	1,18	1,72	0,22	0,25			0,45	0,58
Kohlens, Kalk.	12,20	_	3,10		9,22	_	12,55	
Kohlens. Magnesia .	2,12		_	_	1,34	_	_	_
Schwefels, Kalk	0,46		_	_	1,69	_	0,80	_
Kohlens. Eisenoxydul		_	_		1,56		_	_
Eisenkies	3,33	_	2,50	_	4,32	_	_	_
	12,84	_	6,43	_	19,95	-	7,55	_
Summe	99,70	100,00	99,14	100,00	96,74	100,00	98,36	100,00
Wassergehalt	20,4	2 pC.	2,85	pC.	8,09	pC.	4,69	pC.

I Torfähnlicher Thon aus 31 Fufs Tiefe, 13½ Fufs mächtig, mit Ueberresten von Landpfianzen. Er enthält wenige Quarzkörner, viele scharfkantige durchscheinende Körnchen und feine Glimmerblättchen, sowie Eisenkieskryställchen.—II Gelblichgrauer Thonmergel aus & Fufs Tiefe, 11 Fufs mächtig.— III Diatomeen-Thon aus 138 Fufs Tiefe, bildet ein 8 Fufs mächtiges Lager. Die Kieselschalen machen ½ bis ½ der ganzen Masse aus. Viele von den Diatomeenschalen sind mit Eisenkieskrystallen erfüllt.— IV Dichter Thonmergel aus 166 Fufs Tiefe, bildet eine 11 Fufs mächtige Schicht. — I A, II A, III A und IV A nach Abzug der Carbonate und Sulphate, des Eisenkieses und der organischen Substanzen. Die durch Wasser extrahirten Chlordre, Sulphate u. s. w., sowie geringe bis auf 0,12 pC. steigende Mangen Phosphorsäure, wovon zum Theil die Verluste herrühren, blieben unberücksichtigt. Man vergleiche hiermit die im Jahresber. f. 1852 enthaltenen Analysen des Lösses, der Rheintrübe und des Absatzes im Bodensee, Seite 352, 382, 384, ebense die mit A bezeichnete Zusammensetzung mit denen des Thonschiefers und der Grauwacke.

Bindemittel von Sandsteinen. C. Schmidt (2) untersuchte unter G. Bischof's Leitung verschiedene sedimentäre Gesteine, besonders mit

<sup>(1)</sup> De Bodem onder Amsterdam, onderzocht en beschreven door P. Harting, Amsterdam 1852; vgl. G. Bischof's Lehrb. der chem. u. physik. Geologie, II, 1626. — (2) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie, II, 1630.

Rücksicht auf ihr Bindemittel. Der Grauwackensandstein Bindemittel von Unkel am Rhein hat als Bindemittel ein Silicat von Sandsteinen. Thonerde, Eisenoxyd, etwas Manganoxyd und Spuren von Kalk und Magnesia. - Aus dem Grauwackensandstein von Dollendorf bei Bonn spülte Wasser einen graubraunen Schlamm heraus, der mit Säuren nicht merklich brauste und aus einem eisenhaltigen Thon und Mangansuperoxyd bestand. Außer diesem Bindemittel ist noch ein zweites, nicht so leicht herauszuschlämmendes Bindemittel vorhanden. welches mit Säuren stark brauste und hauptsächlich aus Carbonaten von Eisenoxydul, Magnesia und etwas Kalk bestand, denen ein stark eisen- und manganhaltiges Thonerdesilicat nebst weißen Glimmerblättchen beigemengt war. -Steinkohlensandstein von Rheinbaiern hatte ein gelbes Bindemittel, welches aus einer weißen Feldspathmasse bestand, deren gelbe Färbung wahrscheinlich von einem zersetzten eisenhaltigen Mineral abstammte. - Der Steinkohlensandstein von Waldenburg hat ebenfalls als Bindemittel eine Feldspathmasse, welche durch Eisen- und Manganoxyd gefärbt ist. — Der Steinkohlensandstein von Dortmund bestand aus 88,33 pC. Kieselerde, 7,55 eisenhaltiger Thonerde, 4,12 Kalk, Magnesia, Mangan und kohligen Substanzen. Bindemittel reichlich und unzweifelhaft thonig. - Sandstein aus dem Rothliegenden von Bieber im Spessart hatte ein zartes, mit Wasser herauszuspülendes rothes Bindemittel, welches aus einem sehr eisenhaltigen Thon, mit Manganhyperoxyd und einer geringen Menge kohlens. Kalk gemengt, bestand. -Bunter Sandstein von Culmbach in Baiern wird in Wasser eingeweicht bröcklich, und es schlämmten sich ziemlich viel schwebende Theile heraus, welche aus einem an Eisenoxydhydrat sehr reichen Thon bestanden. Bunter Sandstein von Heidelberg verhielt sich ebenso. Außer Thon fand sich darin als wesentlicher Bestandtheil des Bindemittels Gyps. - Das Bindemittel des Quadersandsteins von Tillendorf bei Bunzlau, welches durch Wasser ausgeschlämmt wurde, bestand aus 49,32 pC. Kieselerde, 38,54 Thonerde, 0,58

Biudemittel Kalkerde, 12,03 Wasser (Summe 100,47), war also Kaolin. — Sandsteinen. Das Bindemittel des Quadersandsteins von Gröditzberg in Schlesien bestand gleichfalls aus Thon, der aber durch Eisenoxydhydrat schwach roth gefärbt war, und aus etwas schwefels. Kalk, von dem wahrscheinlich seine größere Festigkeit im Verhältnis zum vorhergehenden herrührt. -Das Bindemittel eines Grünsandsteins bei Essen bestand aus wenig kohlens. Kalk und fein zerriebenen grünen Körnern (Glaukonit). Es konnte durch Wasser ausgeschlämmt werden, wodurch das Gestein zerfiel. Neben den Quarzkörnern kommen in dem Sandstein dunkelgrüne Glaukonitkörner Der wässerige Auszug enthielt Kali und Natron. -Das Bindemittel des grünen Molassensandsteins besteht nur aus kohlens. Kalk, welcher mit kleinen dunkelgrünen Glaukonitkörnern innig gemischt ist. - Das Bindemittel des Sandsteins von Fontainebleau (7 pC. des Sandsteins) besteht aus 90 pC. Kieselsäurehydrat, 3,7 Gyps und aus Kalk, nebst Spuren von Thonerde, Eisen und Manganoxyd und Magnesia. Im Wasser zerfiel derselbe nicht. - Aus dem Braunkohlensandstein von Quegstein im Siebengebirge löst heiße Kalilauge das Bindemittel auf und hebt den Zusammenhang der eingeschlossenen Geschiebe auf. Die Auflösung enthielt viel Kieselerde, etwas Thonerde, ziemlich viel Kalk und etwas Magnesia.

> Aus diesen und andern Untersuchungen ergiebt sich, dass die Bindemittel in den Sandsteinen theils durch Gewässer im aufgelösten Zustande zugeführt wurden, theils durch Zersetzung von Substanzen, welche mit den Sandkörnern gemengt waren, entstanden sind.

Laterit. formation.

Die weitverbreitete sogenannte Lateritformation (von later, Backstein) von Ceylon und Indien verdient hier Erwähnung als Beispiel tiefgehender Zersetzung von Gesteinen, und dieselbe scheint in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit manchen unserer Lössbildungen darzubieten. Unter Laterit verstehen indische Geologen Massen von mehr oder weniger verhärtetem röthlichem Thon, welcher Gerölle oder

Krystalle von Quarz enthält. Nach E. F. Kelaart (1) nennen ihn die Cingalesen Cabuk (Cabook), und es giebt auf Ceylon mehrere Varietäten. Der eigentliche Laterit ist ein hartes, dichtes, fast jaspisartiges, aus verhärtetem Thon bestehendes röthliches oder ziegelrothes Gestein, welches Quarzkrystalle enthält. Eine zweite Varietät, die in Ceylon am häufigsten ist, ist weicher, lässt sich mit dem Messer schneiden, erhärtet aber an der Luft. Eine dritte Art ist sedimentärer oder breccienartiger Natur, besteht aus Quarzgeröllen, die locker in Thon eingelagert sind, und diese rührt von Abschwemmungen der Lateritgebirge her.

Voysey und einige Andere betrachten den Laterit als vulkanischen Ursprungs, während die meisten Geologen und mit ihnen Kelaart denselben als ein Product der Zersetzung von hornblendehaltigem Granit oder Gneuss ansehen, und zwar zum größten Theil einer Zersetzung in situ, da man in vielen Fällen den Uebergang in das unzersetzte Gestein beobachten kann. In andern Fällen dagegen ist der Laterit offenbar nicht mehr am Orte seiner Bildung, und muß als bestimmte Formation betrachtet werden.

In England wird eine sog. »faule Erde« zum Poliren der s. g. faule Erde. Metalle gebraucht und bildet einen werthvollen Handelsartikel. Sie ist nach Johnston (2) ein Zersetzungsproduct des Kohlenkalks von Derbyshire und kommt auch bei Swansea vor, besteht aus Kieselerde, Thonerde und Kohle, ist frisch mit dem Messer zu schneiden, erhärtet aber an der Luft. Behandelt man den Kalkstein von Derbyshire mit Säuren, so bleiben 15 bis 20 pC. einer kieseligen Substanz übrig, die der faulen Erde durchaus ähnlich ist. Johnston glaubt, dass die Bildung dieser Erde, welche sich unter dem Diluvium und auf dem Kalkstein findet, durch Einwirkung der Kohlensäure in den atmosphärischen Gewässern und der vegetabilischen Decke, in andern Fällen aber vielleicht durch organische Säuren stattgefunden habe.

(1) Edinb. Phil. J. LIV, 28. — (2) Instit. 1854, 58; Jahrb. Min. 1854, 343.

Ursprung von Mineralquellen.

J. Durocher (1) schreibt den Ursprung der warmen Schwefelwasser der Pyrenäen, welche sich an der Grenze des Uebergangsgebirges gegen den Granit finden, Ablagerungen von Schwefelalkalien, namentlich Schwefelnatrium, in der Tiefe der Erde zu, in derselben Weise, wie die Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen der Metalle in den dortigen Erzlagerstätten, welche eine gleiche Verbreitung einhalten. Dass das Schwefelnatrium nicht als Gestein an der Oberfläche vorkomme, sei die Folge von seiner leichten Zersetzbarkeit bei Gegenwart der atmosphärischen Luft, so wie von seiner leichten Löslichkeit. Die Kieselerde in den Wässern rühre von der Zersetzung von Silicaten, namentlich des Feldspaths, unter dem Einfluss der Wärme und eines hohen Druckes, ihre organische Substanz theils aus dem Uebergangsgebirge, theils aus den Tagewassern her. - Ch. Sainte-Claire Deville (2) und Delesse (3) machen auf das rein Hypothetische der Annahme einer solchen Ablagerung von Schwefelalkalien aufmerksam, und der Erstere bemerkt, dass man die Entstehung dieser Schwefelwasser durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs und des Wasserdampfs auf die Feldspathgesteine bei einer Temperatur unter 100° hinreichend erklären könne. Dass das Schwefelnatrium, und nicht, wie man hier erwarten solle, das Schwefelkalium vorherrsche, rühre daher, dass die Wasser unterhalb der Granitzone ihren Ursprung nehmen. Delesse hebt die Leichtigkeit der Bildung des Schwefelnatriums auf nassem Wege, namentlich bei höherer Temperatur, hervor, durch die Wirkung von Alkalien, die in dem obigen Falle von einer Zersetzung des Feldspaths der Granite herrühren, auf überschüssigen Schwefel, indem die Schwefelmetalle sich in schwefels. Verbindungen umwandeln, die durch die organische Substanz der Quellen reducirt werden. Der frei gewordene Schwefel wirkt auf das entstandene Alkali der Infiltrationen und giebt Gelegenheit

<sup>(1)</sup> Bull. géol. [2] X, 424. — (2) Daselbst, 426. — (3) Daselbst, 429.

zur Bildung des Schwefelnatriums. Es sei auch möglich, Ureprung von dass in gewissen Fällen die alkalische Lösung unmittelbar auf die metallischen Schwefelverbindungen wirke Schwefelnatrium auf directe Weise erzeuge.

E. Fremy (1) spricht bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre die Ansicht aus, dass die Annahme solcher, freilich bis jetzt in der Natur noch nicht nachgewiesener Sulfüre die Entstehung schwefelhaltiger Wasser viel leichter erkläre, als die herrschende Ansicht, die sich auf die Umwandlung von schwefels. Salzen in Schwefelverbindungen durch reducirende Agentien gründet, die aber nicht in allen Fällen anwendbar sei. Frem y hält die Annahme der Existenz von Schwefelsilicium, Schwefelbor, Schwefelaluminium und Schwefelmagnesium in gewissen Formationen für zulässig. Er glaubt zwar nicht, dass diese Verbindungen, wie bei seinen Untersuchungen, in der Natur durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff entstanden seien, ist aber der Meinung, dass Druck und Temperatur in gewissen Tiefen schwefelnde and desoxydirende Mittel, z. B. die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons, disponiren können, eben so wie Schwefelkohlenstoff zu wirken, und sauerstoffhaltige Körper, wie Kieselerde, Thonerde und Magnesia, in durch Wasser zersetzbare Sulfüre umzuwandeln.

Hinsichtlich des Kieselsinters von Taupo in Neuseeland vgl. S. 719.

J. T. Way (2) hat in Gemeinschaft mit J. M. Paine Losliche bei Farnham Absätze von löslicher Kieselerde in den Formationen. unteren Schichten der Kalkformation zwischen dem oberen Grünsand und dem Gault entdeckt. Das Lager ist mehrere Meilen lang, scheint eine Mächtigkeit von 80 bis 100 Fuss zu haben, und besteht aus gelblichen, leichten, weichen Schichten, durchsetzt von lockeren, anscheinend sandigen

<sup>(1)</sup> In der S. 326 angef. Abhandlung. - (2) Chem. Soc. Qu. J. VI, 102; Pharm. J. Trans. XIII, 174; J. pr. Chem. LX, 48.

Lisaliche Mergeln. Unter dem Mikroscop ist diese Erde amorph und ent-Formationen. hält mit Ausnahme einiger Foraminiferen keine Infusorien. Way spricht die Ansicht aus, dass diese Masse ein Zersetzungsproduct von Kalksilicaten aus älteren Gebirgen sei, die durch Kohlensäure in Kieselsäure und kohlens. Kalk zerfielen.

> Eine Analyse ergab in 100 Theilen: in Säuren lösliche Bestandtheile A, in Säuren unlösliche Bestandtheile B.

Die in Säuren lösliche Kieselerde ist die ganze Menge, die nach der Behandlung mit siedender Salzsäure in Kali löslich ist. Die Quantität der in Kali löslichen Kieselerde ohne vorgängige Behandlung mit Salzsäure beträgt nur 28,70 pC. — Ueber diese Kieselerde vergl. auch die Bemerkungen von Johnston (1).

Gase aus

Boussingault (2) theilte der französischen Academie und Quellen. die Beobachtung Acosta's mit, dass das von den Schlammvulkanen von Turbaco in Neu-Granada ausgehauchte Gas Wasserstoff sei.

> Fr. Ragsky (3) untersuchte ein Gas, welches aus einer Quelle in der Nähe des Herculesbades zu Petersdorf bei Wien entweicht. Es bestand nach Volumen aus 3,0 pC. Sauerstoff, 1,7 Kohlensäure, 1,5 Sumpfgas, 93,8 Stickgas.

Unge-Gesteine.

Ueber chemische Analysen von Graniten, Feldspathporphyren, Syeniten, Dioriten, Hornblendegesteinen vgl. S. 864 ff., Feldsteinporphyren und Thonsteinporphyren außerdem S. 912 f.

Grinsteine.

Am nördlichen Abhange der Karpathen zwischen Teschen und Neutitschein kommen ausgezeichnete Repräsen-

<sup>(1)</sup> Instit. 1854, 53. — (2) Compt. rend. XXXVI, 779; Instit. 1853, 147; vgl. Acosta's frühere abweichende Angabe im Jahresber. f. 1851, 857; über die genannten Schlammvulkane vgl. auch Vauvert de Méan, Instit. 1853, 147. - (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 680.

tanten aller zur Grünsteingruppe gehörigen Gesteine vor, Grünsteineund zwar nach Hohenegger in Teschen sonderbarer
Weise in den Schiefern und Kalken des Néocomien, die
von F. Hochstetter (1) mineralogisch untersucht wurden. Wir müssen uns darauf beschränken, folgende Uebersicht derselben mitzutheilen, indem wir für die nähere
Beschreibung auf die Abhandlung verweisen.

Nr.	Name und Fundort	Augitischer Gemengtheil	Feldspathiger Gemengtheil	Accessorische Gemengtheile	Verhalten gegen Säuren	Spec. Gew.
1	Diorit von Boguschowitz	Hornblende mit Augit	Anorthit	Spuren von Eisenkies	braust sehr wenig	2,788
2	Diorit von Boguschowitz	Augit und Hornblende	Anorthit	Spuren von Eisenkies	braust wenig	2,967
3	Diorit von Kalembitz	Hornblende	1 -	Chlorit, Glimmer und Magneteisen als Zersetzungs- producte der Hornblende	nicht	2,928
4	Diabas von Kotzobenz	Augit	Labrador	Glimmer-Kalk- spath	braust sehr stark	2,705
5	Aphanit von Marklowitz	Augit	Labrador	Magneteisen, kohlens. Kalk, Spuren von Eisen- kies	braust stark	2,910
6	Kalkdiabas von Kalembitz	Augit	Labrador	Kalkspath-Kör- ner und Eisenkies	braust am stärksten	2,778 derGrund- masse

Ein auf der geognostischen Karte von Sachsen als Mandelsteinporphyr bezeichnetes Gestein, welches bei Weissig an der Dresden-Bautzener Strasse Kuppen im Granit bildet, von welchem es Bruchstücke einschließt, wurde von G. Jenzsch (2) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, und von demselben der schwerlich bezeichnendere Name Amygdalophyr dafür in Vorschlag gebracht. Es hat dieses Gestein im frischen Zustande eine in's Blaue fallende grüne Farbe, ein spec. Gew. von 2,676 bis 2,647, und besteht aus einer sehr zerklüfteten Felsitgrundmasse, in welcher kleine nicht sicher bestimmbare sporadische Kryställchen, wahrscheinlich von Sanidin, Albit und ein anderer nicht mehr

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1853, Nr. II, 311. — (2) Jahrb. Min. 1853, 385.

Mandelstein-Porphyr. ganz frischer Feldspath, vielleicht Pegmatolith, und sehr vereinzelte Hornblendekryställchen liegen. Ein nicht seltener accessorischer Bestandtheil ist der Eisenkies. Das Gestein enthält sehr viele Blasenräume, die mit Mineralien ausgefüllt sind, welche in einer bestimmten Ordnung auf einander folgen, und zwar sind diese, von Außen nach Innen: Hornstein, Chlorophäit, Eisenkies, gelber Thoneisenstein, pseudomorpher Hornstein zum Theil nach skalenoëdrischem Kalkspath, hohler Raum, von einem zerstörten Mineral herrührend, Quarzkryställchen, Chalcedon, Weissigit (ein von Jenzsch aufgestelltes neues, dem Petalit ähnliches Mineral; vgl. S. 803), zum Theil krystallisirt, gelber Thoneisenstein, Hornstein als Pseudomorphosen nach skalenoëdrischem Kalkspath, gelber und brauner Thoneisenstein und Brauneisenerz, als Ausfüllung rhomboëdrischer Eindrücke, wahrscheinlich von Braunspath herrührend, Chalcedon, dichter krystallinischer Quarz, stängeliger Quarz, Quarzkrystalle, Amethystquarzkrystalle, Weissigit, zum Theil in undeutlichen Krystallen, lebhaft glänzendes dunkelgrünes Mineral, grünes, büschelförmig auseinander laufend faseriges Mineral, welches jedenfalls verwittert ist, Braunspath, pseudomorpher, schuppiger Hornstein, wahrscheinlich nach flachen, treppenförmig zusammengehäuften Rhomboëdern, Eisenkies, gelber Thoneisenstein, Pinguit. - Jenzsch hält dieses Gestein für gleichalterig mit den Basalten und Phonolithen.

Pechetein.

Ein Pechstein von Isle Royal am Obersee, von welchem bereits eine Analyse von C. T. Jackson (1) mitgetheilt wurde, wurde auch von Forster und Whitney untersucht (2).

<sup>(1)</sup> Jahresber. f. 1851, 840. — (2) Aus Report on the Geology of Lake Superior in Sill. Am. J. [2] XVII, 128; J. pr. Chem. LXI, 253.

E. E. Schmid (1) hat eine Reihe von vulkanischen Phonolith. Gesteinen der Rhön untersucht.

Der Phonolith des Ebersberges ergab die neben A stehende Zusammensetzung. Derselbe ist sehr vollkommen schieferig und sehr homogen. Die untersuchte Probe war frei von allen krystallinischen Einschlüssen. Der Bruch war uneben-splitterig, das spec. Gewicht 2,504. (Bei diesen und den folgenden Analysen ist das Eisen ganz als Oxyd berechnet, obgleich es im Gestein wenigstens theilweise als Oxydul vorhanden war. Sehr geringe Mengen von Mangan und Titan blieben unbeachtet. Die Gesteine wurden bei 105° getrocknet zur Analyse angewendet.)

	SiO,	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe,O,	CaO	MgO	KO	NaO	но	Summe
A	60,02	21,46	4,73	1,58	0,61	1,88	8,86	1,49	100.63
B	11,03	8,86	1,92	0,61	0,27	0,26	0,12	1,49	19,07
C	10,07	4,29	2,10	0,81	0,46	_	<u> </u>	_	<u> </u>
D	3,29		1,08	0,42	0,29	0,37	_	_	5,16
E	48,99	17,60	2,81	0,97	0,34	1,62	7,74	_	80,56

Bringt man das Eisen zum Theil als Oxyd, zum Theil als Oxydul in Rechnung, und lässt man den Wassergehalt außer Acht, so erhält man das Sauerstoffverhältnis von 9:3:1 und die Formel des Oligoklas RO, SiO<sub>3</sub> + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>s</sub>. - Eine Vergleichung mit dem Oligoklas von Ytterby ergab, dass der Phonolith schon in Stücken von kalter Salzsäure ganz erweicht wurde, während bei dem Oligoklas sich nur das Pulver bei längerer Digestion in der Wärme zum Theil auflöste; aber wenn auch der Betrag des durch Salzsäure zersetzten Antheils bei beiden sehr verschieden war, so stimmt doch die Zusammensetzung, abgesehen vom Wassergehalt, nahe überein. Der zersetzte Antheil des Phonoliths ergab die bei B (bei einem zweiten Versuch bei höherer Temperatur die bei C), der des Oligoklas die bei Dangegebenen Bestandtheile. Wenn auch in beiden Fällen wieder das Sauerstoffverhältnis von 9:3:1 erscheint, so müssen doch die Resultate verschieden gedeutet und der Phonolith als ein Gemenge

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX, 291; Pharm. Centr. 1853, 533; J. pr. Chem. LX, 98; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 227.

Phonolith eines durch Salzsäure leicht und eines durch Salzsäure schwer zersetzbaren Silicats betrachtet werden, was auch durch den Wassergehalt gestützt wird. Der zersetzte Theil des Phonoliths steht dem Harmotom sehr nahe, nur ist sein Wassergehalt geringer. Am einfachsten ist die Annahme, dieser Antheil bestehe aus dem zersetzten Natron-Kalk-Harmotom, RO,  $SiO_3 + R_2O_3$ ,  $2SiO_3 + 2HO$ , und angegriffenem Oligoklas. - Der durch Salzsäure nicht zersetzte Antheil des Phonoliths vom Ebersberge (E) hat ebenfalls die Zusammensetzung des Oligoklas, und es liegt kein Grund vor, ihn für ein Gemenge zu halten. — In dem von C. Gmelin (1) untersuchten Phonolithe vom Pferdekopfe und der Abtsroder Kuppe führen die Rechnungen auf andere Sauerstoffverhältnisse, und zwar ergiebt sich für den phonolitischen Zeolith des Pferdekopfs das Verhältnifs 12:6:3:3 für den Sauerstoffgehalt von SiO3, R2O3, RO und HO, oder die Formel 3 RO,  $2 \text{SiO}_3 + 2 (R_2 O_3, \text{SiO}_3) + 3 \text{HO}$ , eine Formel, welche zwischen denen des Glottaliths und des Brevicits steht. Der zersetzbare Antheil des Phonoliths von Abtsrode hat das Sauerstoffverhältnifs von 4:3:1:1 und giebt eine der des Thomsonits verwandte und von ihr nur durch einen um 4 Aequivalente geringeren Wassergehalt unterschiedene Formel. Der durch Salzsäure nicht zersetzbare Antheil hat bei beiden Phonolithen die Formel des Albits.

> G. Rose hat darauf aufmerksam gemacht, dass der bedeutende Feldspathgehalt der Phonolithanalysen zu der Voraussetzung führt, dass nur ein kleiner Theil desselben in ausgeschiedenen Krystallen, der größere mit dem Zeolith zu der derben Grundmasse des Gesteins innig gemengt sei

Weitere Untersuchungen von Phonolithen vgl. S. 876 ff.

Phonolith von Kostenblatt im böhmischen Mittelgebirge, aus welchem sich die Krystalle mechanisch leicht sondern lassen, haben in der That gezeigt, dass dieselben von gleicher Zu-

Versuche von Heffter und Joy (2) mit einem zersetzten

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. XIV, 357. — (2) Aus Joy, Miscell chim. researches, Göttingen 1853, 30 in Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 189.

sammensetzung sind, wie der unzersetzbare Theil des Ge- Phonolith. steins nach ihrer Absonderung, welcher nach der Behandlung mit Salzsäure und Entfernung der freien Kieselsäure mittelst einer Auflösung von kohlens. Natron zurückbleibt. 1 a u. b. Feldspathkrystalle; 2 unzersetzbarer Theil des Phonoliths (spec. Gew. = 2,56). Der Feldspath ist Orthoklas, glasiger Feldspath, und enthält gleich den Abänderungen aus dem Trachyt auf 2 At. Natron 3 At. Kali.

Al,O, Fe,O, Mn,O, CaO BiO, MgO NaO Summe 0.56 1 a 64,56 19.41 0,73 0,18 0.88 13,68 4,06 0,55 0,87 65,36 9,32 100 65,82 0,09 0,84 0,42 8,52 1,60 3,13 100

Von Basalten untersuchte E. E. Schmid I (S. 902) den des Kreutzbergs; in demselben sind nur kleine und sparsame Olivineinschlüsse bemerkbar. II Basalt von der Felskuppe am Pferdekopf; enthält seltne Blasenräume, die mit einem weißen krystallinischen Silicat ausgekleidet sind. III Basalt vom steinernen Haus, ähnlich dem vom Kreutzberg. IV Basalt vom Baier, unterscheidet sich von letzterem durch größeren Olivingehalt. V Basalt vom Ellenbogen; dieser zeigt eine Annäherung zum Knotigen. Die Knoten sind von äußerst dünnen Lagen eines blauen Silicates eingehüllt.

Alle Basalte der Rhön werden durch Säuren stärker in egriffen, als die Phonolithe. Die Analysen der in Salzsaure auflöslichen Theile dieser Basalte sind von Ia bis Va mitgetheilt, die unauflöslichen von Ib bis Vb. Versuchen Ia bis Va hatte die Digestion des Pulvers bei einer auf 50 bis 80° steigenden Temperatur acht Tage lang gedauert; bei den Versuchen Ix und IIIx dauerte die Einwirkung drei Wochen, aber die Temperatur war höchstens 50°. Aus dem verschiedenen Gewichtsverhältnis und Zusammensetzung der Spaltungsproducte ergiebt sich schon die Verschiedenheit der Basalte der Rhön, selbst wenn ihr äußeres Ansehen sehr ähnlich ist. Eine Berechnung der Gemengtheile aus den Sauerstoffverhältnissen führt auf sehr verschiedene Resultate, und es lassen sich überhaupt mehrere

Basalt.

Möglichkeiten aufstellen. Was den durch Salzsäure zersetzten Theil angeht, so ist der Olivin der einzige erkennbare Bestandtheil; Magneteisen ist ein sehr wahrscheinlicher Gemengtheil, und der Rest besteht aus einem zeolithischen, leicht zersetzbaren Mineral, kann aber auch eben so gut aus mehreren gemengt sein. Wie die Berechnung ergiebt, so besteht der durch Salzsäure zersetzte Theil nur aus Drittel- und Halbsilicaten, wozu namentlich Thomsonit, Skolezit und Natrolith gehören; man wird aber auch bei der Geringfügigkeit des Wassergehaltes erinnert an die wasserleeren Mineralien Vesuvian, Wernerit, Epidot, Nephelin, auch Anorthit und Labrador. — Die Verhältnisse für den durch Salzsäure nicht zersetzten Theil der untersuchten Basalte schwanken zwischen Drittelsilicaten und neutralen.

				I	11	III		IV	v
Spec. Gew.			3,	3,127		3,0	3,042		3,029
Wasser .		_	0	,0	1,67	0,84		1,70	2,16
Kieselerde			36,68		43,11	47,06		89,42	42,50
Thonerde .			14	34	13,41	13,87		11,25	11,84
Eisenoxyd.			22	,30	16,51	16	,25	17,37	19,18
Kalkerde .			15	,59	14,33		,49	16,08	10,88
Magnesia .			9	,18	9,05	7	,33	11,14	9,37
Kali	•			,7.7	1,38		<b>,8</b> 8	0,41	1,84
Natron	•	•	8	,93	2,31	8	,02	3,29	2,82
Summe .	•	_	102,79		101,77	100	,24	100,66	100,54
			Ιa	Ix	II a	III a	Шх	IV a	1
Wasser .			0,00	0,00	1,67	0,84	0,84	1,70	130
Kieselerde			26,88	28,29	24,50	15,51	20,95	23,56	28,51
Thonerde .			7,03	29,40	7,29	7,15	00.40	6,46	6,19
Eisenoxyd			21,04	25,40	15,60	16,03	20,40	9,26	10,72
Kalkerde .	•	•	11,28	8,48	8,72	6,87	5,99	6,45	6,37
Magnesia .		•	9,09	6,13	5,29	6,26	4,23	6,78	5,91
Kali		•	4,56	0,47	3,65	8,95	0,35	2,37	1,80
Natron .	•	•	] -,00	1,31	0,00	0,00	0,92	· —	<b>!</b> — .
Summe .	٠	·	79,88	74,08	66,72	56,61	56,71	56,58	56,52
			Ib		Пр	n	[b	IVb	Vb
Kieselerde			9,	80	18,61	26	,11	15,86	19,13
Thonerde .				81	6,12		,72	4,79	5,65
<b>Eise</b> noxyd	•		1,26		0,91		,22	8,11	8,41
Kalkerde .			4,31		5,61	3	,62	9,63	4,51
Magnesia .			0.09		8,76	1	,07	<b>3</b> 86	3,46
Alkalien .	•		0,14		0,04		,45	1,33	2,86
Summe .	•	•	22	,91	85,05	38,19		44,08	44,02

Ch. Gmelin (1) untersuchte den Bassis vom Steinserg bei Sinsheim. Als Beimengungen enthält derselbe ombackbraunen Glimmer, Mesotyp, Hornblende und Olivin. Die Menge des mit Salzsäure gelatinirenden Antheils A erhält sich zu dem nicht gelatinirenden B wie 1,888: 2,356.

MgO Al,O, FeO CaO NaO HO Summe 85,91 18,45 28,98 3,13 5,84 1,28 99.47 63,82 12,95 14,68 4,13 4,14 99,72

Ein den Granit des Riesengebirges nordwestlich von trigau durchbrechender Basalt hat nach A. Streng (2) olgende Zusammensetzung:

iO, Al,O, FeO MnO CaO MgO KO NaO Summe 4,85 17,56 13,75 1,32 12,88 9,74 0,90 0,24 0,6 101,79 Ueber Untersuchungen von Trachyten vgl. S. 870.

Einem Werke von Ch. Saint e-Claire Deville (3) entehmen wir nachträglich einige Analysen von vulkanischen lesteinen aus Teneriffa und Fogo (eine von den Cap verdnseln) mit. Ueber den Feldspath der trachytischen Geteine von Teneriffa, der ein Oligoklas ist, so wie über den lugit derselben vgl. S. 808 u. 796.

A Trachyt von Chahorra, der die inneren Steilwände es Kraters bildet, krystallinisch und von röthlich-violetter arbe. Man unterscheidet unter dem Mikroscop sehr kleine scharfe weiße Feldspathkrystalle und Magneteisen, das der Analyse mit dem Magnet ausgezogen wurde. — va von Chahorra, von dem Punkte, wo sie den großen trater verläßt. Sie ist grün, mit gelblichen, durch Oxyation von Eisenoxydul entstandenen Flecken, ohne Zeichen on Krystallisation. — C Lava von Portillo, von einem der chlackenkegel am Eingang des Erhebungskraters. Sie ist ine gemengte Substanz mit einer Grundmasse von der lichtigkeit des Basaltes, die sehr kleine Feldspaththeile nd nur wenig Magneteisen enthält. — D Obsidian vom

(1) G. Leonhard's Beiträge zur mineralogischen und geognostischen lenntniss des Großherzogthums Baden; Stuttgart 1858, I, 85. — (2) Pogg. nn. XC, 120. — (8) Aus Études géologiques sur les îles de Téneriffe de Fogo, Paris 1848, in Zeitschr. d. deuisch. geolog. Gesellsch., V, 678.

asalt

Trachyt.

Laven.

Pik und Evon den Piedras blancas. Der erstere ist in Masse dunkalbaun aber grün durchscheinend, und enthält einige stark glänzende sehr kleine Feldspathkrystalle. Das Pulver ist fast weiss und das Gestein wirkt nicht auf den E hat eine isabellgelbe Farbe mit einzelnen schwärzlichen Parthieen und enthält gleichfalls stark glänzende Oligoklaskrystalle. - Deville berechnet die Zusammensetzung von A auf 73,14 Oligoklas und 15,63 Augit; von B auf 91,76 Oligoklas, 6,3 Augit oder Hornblende und 1,27 Magneteisen; von C auf 72,72 Oligoklas, 13,63 Augit oder Hornblende und 3,92 Magneteisen. Der Obsidian würde nach dem Mittel beider Analysen ein Gemenge von 86,7 pC. Oligoklas und 13,3 Hornblendesubstanz sein; entsprechend dem Verhalten gegen den Magnet giebt auch die Rechnung keinen Gehalt von Magneteisen. - Neben diesen Feldspathlaven enthält Teneriffa auch an einzelnen Punkten doleritische Laven. Deville untersuchte eine solche Lava von los Majorquines F, die dunkelgrau und sehr blasig ist, und in welcher man unter dem Mikroscop einen weißen durchscheinenden und einen schwarzen Gemengtheil unterscheiden kann. Sie ist schwach magnetisch und der Magnet zieht nur wenig Magneteisen aus. Die Berechnung ergiebt für diese Lava 48,3 pC. Labrador und 51,5 Augit. Ų.

Die Gesteine von Fogo gehören sämmtlich doleritischen und basaltischen Massen an. Proben von dem älteren, in regelmäßigen Bänken gelagerten Gestein enthalten in einer grauen Grundmasse Augit, Magnet- und Titaneisen, und nur unter dem Mikroscop bemerkt man das Dasein der weißen Feldspathsubstanz. Beim Glühen verloren sie 1,4 pC. Wasser, welches sie an der Luft allmälig wieder aufnahmen. G ist Lava vom südöstlichen Strom, eine schwärzliche dichte Masse, worin neben den angeführten Mineralien auch sparsam Olivin vorkommt. De ville berechnet aus der Analyse, daß dieses Gestein aus etwa 54 pC.-Labrador,

19 Augit, 19 Olivin und 7 Magnet- und Titmeisen besteht. Die Analyse des Olivins von Fogo vgl. S. 133.

						A	В	C	D	E	F	G
Spec. Gew.						2,727	2,486	2,671	2,481	2,369	2,945	3,003
Kieselerde						52,80	59,26	57,88	59,71	60,26	52,46	48,45
Thonerde						16,79	21,01	19,09	19,23	20,25	14,25	15,40
Eisenoxydul Manganoxydu		•	•		•	14,68	4,23	8,92 0,82	5,48 0,30	4,79 0.78	14,47	8,80 3,00
Kalkerde .		:	:		•	: <b>3</b> ,55		3,65		0,86		10,15
Magnesia .		•				Spur	Spur	Spur	Spur	0,30	4,16	3,50
Natron . Kali		:	:	:	:	7,18 2,95		9,64	14,70	12,76	8,90 0,68	3,95 2,05
Titanoxyd						<b> </b> -	<b>-</b> 1	. —	_	_	_	1,96
Eisenoxydulo:	K y	đ				_	! — !	-	_	_		4,98
Wasser .	·	•	•	•			-	_	_	_	-	0,96
Summe .						97,95	98,98	100,00	100,00	100,00	99,78	98,20

Ueber Untersuchungen von Lava vgl. ferner S. 876.

C. v. Hauer (1) untersuchte eine Lava des Aetna vom Jahre 1852. Sie ist dunkelgrau, sehr porös, und besteht, wo die Masse krystallinisch ist, aus Labrador und Augit mit eingesprengten Olivinkörnern, und etwas Magneteisen giebt sich durch die Wirkung auf die Nadel zu erkennen. Spec. Gew. = 2,86. Die Analyse ergab als Mittel von zwei beinahe übereinstimmenden Bestimmungen: SiO, Al, 0, Fe<sub>O</sub> MnO MgO NaO KO Summe 3,07 49,63 10,80 0,63 9,05 2,68 0,98 99,31

P. F. Maier (2) fand in der von Gunung Guntur auf vulkanische Java bei der Eruption vom 4. Januar 1843 ausgeworfenen Asche 34,22 pC. Kieselerde, 37,50 Thonerde, 18,18 Eisenoxyd, 6,72 Kalk, 0,68 Magnesia, 0,26 Wasser, 1,74 in Wasser Lösliches (0,17 Schwefelsäure, 0,05 Salzsäure, 1,52 Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Natron, Kieselerde und Magnesia).

Ueber weitere Untersuchungen vulkanischer Aschen und Tuffe (Palagonittuff) vgl. S. 874 u. 881.

Smith u. Brush (3) untersuchten den von Shepard (4) Dysyntribit.

<sup>(1)</sup> Wien. Acad. Ber. XI, 87; J. pr. Chem. LXI, 224; Pharm. Centr. 1853, 858. — (2) Junghuhn's Java, deutsch von Hasskarl, 1852, 84; Jahrb. Miner. 1853, 463. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 50; Pharm. Centr. 1853, 823; J. pr. Chem. LX, 280. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 801.

Dysyntribit. sogenannten, dem Serpentin sehr nahe stehenden Dysyntribit, der in den nördlichen Theilen von New-York als Felsart vorkommt (I bis IV). Er verliert beim Trocknen gegen 2 pC. Wasser. Einige Proben haben die Zusammensetzung vom Pinit. Sonst steht die Substanz dem Agalmatolith sehr nahe. In einigen der Proben war eine Spur Phosphorsäure vorhanden. - T. S. Hunt (1) hält die Gesteine, welche reich an Dysyntribit sind, für veränderte sedimentare.

		Town of Lower		Ī		II	I	II	1	V
Kieselerde	٠.		•	44,80	44.77	44,94	46,70	46,60	44,74	44,10
Thonerde				34,90	35,88	25,05	31,01	٠. ا	20,98	20,60
Eisenoxyd				3,01	2,52	3,33	8,69	35,15	4,22	4,03
Mangan .				0,30	0,30	Spur	Spur '	Spur	Spur	Spar
Kalk				0,66	0,52	8,44	Spur	Spur	12,90	12,34
Magnesia				0,42	0,53	6,86	0,50	0,50	8,90	12,34
Kali				6,87	<u>-</u>	5,80	11,68	11,68	3,73	3,92
Natron .				3,60	-	Spur	Spur		Spur	8pur
Wasser .				5,38	4,72	6,11	5,30	5,80	4,86	6,30
Summe .			•	99,94	_	100,53	98,88	99,13	99,96	99,90

Parophit.

T. S. Hunt (2) hat einem Gestein, welches in dünnen Lagern zwischen den grünen Sandsteinen der unteren silurischen Formation der Hudsonflusgruppe bei Quebeck sich findet und dem Serpentin ähnlich ist, den Namen Parophit gegeben. Es ist dem Dysyntribit von Shepard und dem Rensselaerit von Emmons verwandt. Es kommt unvollkommen, bisweilen vollkommen schieferig und auch massig vor, selten traubig mit concentrischer Structur. Das Gefüge ist körnig bis dicht. Spec. Gew. = 2,7 bis 2,78. Farbe blassgrünlich, gelblich-grün, olivengrün, aschfarben, röthlich. Wachsglanz, glänzend, halbdurchscheinend. Härte nicht über 2,5 bis 3, so dass es wie dichter Talk geschnitten werden kann. Die chemische Analyse ergab für seine Zusammensetzung:

<sup>(1)</sup> Phil. Mag. [4] VII, 238; J. pr. Chem. LXII, 174. - (2) Aus Logan's Report geolog. Survey of Canada, Quebec 1852, 95; Sill. Am. J. [2] XVII, 127; J. pr. Chest LXI, 508; vollständiger Phil. Mag. [4] VII, 288; J. pr. Chem. LXII, 14; Pharm. Centr. 1854, 347.

```
| Spec. | Spec. | SiO, | Al, O, | FeO | CaO | MgO | KO | NaO | HO | Summe | Schieferig | 2,705 | 48,50 | 27,50 | 4,50 | 2,80 | 1,80 | 5,02 | 2,78 | 6,88 | 99,80 | Schiefer | 2,784 | 49,13 | 27,80 | 5,90 | 3,80 | 1,40 | nicht bestimmt | 6,30 | 94,33 | Schiefer | 48,10 | 28,70 | 4,80 | 2,10 | 1,41 | 4,49 | 1,53 | 8,40 | 99,53 |
```

Parophit.

Die im Contact mit krystallinischen Gesteinen auftre- Geschich tenden geschichteten aber sehr umgewandelten, Anthracit und Kalkstein führenden Grauwacken der Vogesen wurden von Delesse (1) zum Gegenstande seiner Untersuchungen Die Umwandlung besteht in der Entwickelung eines Feldspathtaigs und von Feldspathkrystallen, und tritt hauptsächlich dort auf, wo die Grauwacke von braunem Porphyr (2) durchsetzt wird, in welchen sie oft unmerklich übergeht. Indessen unterscheidet sich dann die Grauwacke vom Porphyr darin, dass sie weniger homogen, ihr durchschnittlicher Gehalt an Kieselerde sehr wechselnd und unabhängig von dem Kieselerdegehalt ihres Feldspaths ist. Auch enthält der Porphyr keine organischen Reste und tritt in Gängen und Stöcken auf. Die Ursache der Entwickelung des Feldspaths findet Delesse in den zwischengelagerten Porphyrschichten, deren Trümmer die dazu nothwendigen Alkalien lieferten. Es kann nachgewiesen werden, dass die Feldspathkrystalle sich wirklich in der Grauwacke erst entwickelt, nicht aus dem Wasser abgelagert haben, indem sie weder zerbrochen noch zersetzt sind, ihre Längsaxe nicht parallel mit der Schichtungsebene liegt, sondern dieselben vielmehr zerstreut wie im Porphyr vorkommen, innig mit dem Gestein verbunden sind und am häufigsten in einen sie umgebenden Feldspathtaig verlaufen. Die Structur der Grauwacke ist entweder porphyrartig, dicht, feldstein- oder jaspisartig, als Umwandlung von Thouschieferschichten, in welche diese Abänderung auch verläuft, sandstein- oder breccienartig; die Absonderung

<sup>(1)</sup> Ann. min. [5] III, 747; Bull. géol. [2] X, 562. — (2) Ueber den Porphyr von Schirmeck und von Lessines Jahresber. f. 1849, 795. 800, über den von Lessines Jahresber. f. 1850, 795.

parallelepipedisch oder kugelförmig, das letztere eine Folge der Aggregation der Feldspathkrystalle, oder beides zugleich. Bei der breccienartigen Structur sind die Fragmente mitunter mit Eindrücken versehen, wie die Geschiebe der Nagelfluh; bisweilen haben sie ganz ihre ursprünglichen Formen verloren, auch verlaufen sie oft in den Feldspathtaig.

Der Feldspath der Grauwacke ist triklinometrisch und hauptsächlich Albit, doch nicht immer von derselben Zusammensetzung; wo das Gestein sehr krystallinisch ist, findet sich auch Orthoklas in kleinen Zwillingskrystallen; ferner Quarz, in unvollkommenen Krystallen, und wie in einem Porphyr zerstreut; Hornblende, namentlich wo die Grauwacke in wahre Porphyre übergeht; tombackbrauner Glimmer; dunkelgrüner Glimmer, wie im Protogyn, nur ist er weniger hart, und auch der Glimmer verleiht bisweilen dem Gestein porphyrartige Structur; ferner kommt weißer Glimmer vor; Chlorit, Kalkspath in kleinen Schnüren oder im Gestein zerstreut, Schwefelkies, und wo das Gestein in wahren Porphyr übergeht Magneteisen; selten findet sich Epidot. Außer diesen Mineralien besteht die Grauwacke als sedimentäres Gestein nur aus Bruchstücken von braunem Porphyr, Kieselschiefer und Grauwackefragmenten. — Es treten dreierlei Gangsysteme in ihr auf, mit Quarz, Flusspath, Kalkspath, Schwerspath als Gangarten für Eisen-, Blei- und Kupfererze, neben denen noch eine Menge anderer Mineralien sich finden. (Die bekannten Lagerungen von Saint Antoine, Giromagny, Auxelles Haut, Plancherles-mines, Fresse, Ternuay, Saint-Bresson, Framont.) Feldspath kommt in diesen Gängen nicht vor, sie sind deshalb jünger als die Feldspathisation des Grauwackengebirgs.

Folgende Analysen wurden zur Ermittelung der mittleren Zusammensetzung der Grauwacke angestellt:

<sup>1.</sup> Grauwacke von Ordon-Verrier in Auxelles-Haut. Weifsgrün mit schwarsgrünen Adern, porphyr- und breetiegartig, etwas gefammt. Die Fragmente mit unbestimmten Umrissen. Sie enthät breifsen, sehr blafsgrünen Albit (A), wenig mattweifse Orthoklaszwillinge, einer tränlichen Feldspatitaig, Quarz, schwarzgraue Glimmerblättchen. Sie braust mit garen.— 2. Kugelförmige, porphyrische und

breccienartige Grauwacke von Thann, mit weifsgrünen Feldspathkrystallen (B), einer Grauwacke. grünsichen Feldspathmasse, grünschwarzem Glimmer, wenigen Quarzkörnern und Carbonaten, hauptsächlich bräunlichem Eisencarbonat in Höhlungen. — 3. Grauwacke des Steinbruchs in Thann. Hellgrün, mit Porphyr- und Breccien-Stuctur. Sie enthält Bruchstücke von graubraunem Feldstein. Braust mit Säuren und enthält gerringe Mengen von Eisencarbonat. Kleine Krystalle von weißem Feldspath lösen sich leicht los (C). — 4. Grauwacke von Planches-les-mines. Bildet isolirte Lappen mitten im Porphyrgebirge. Sie hat eine körnige Structur und besteht fast ganz aus sehr feinen Zwillingslamellen eines triklinometrischen Feldspaths, itv ongraugrüner Farbe; grüner Chlorit, und mikroscopische Körner von Schwefelkies sind durch die ganze Masse zerstreut. Mit Säuren braust sie etwas. — 5. Feldstein (Petrosliex), die Grundmasse eines porphyr- und breccienartigen Gesteins von Framont, in welchem ein großer Theil des Derlingoutte-Stollens angefahren ist. Seine Grundmasse ist sehr dicht und schwarzgrün; an einigen Stellen ist es breccienartig, und welchem ein großer Theil des Derlingoutte-Stollens angefahren ist. Seine Grundmasse ist sehr dicht und schwarzgrün; an einigen Stellen ist es breccienartig, und
enthält bisweilen Quarzkörner und weiße Lamellen triklinometrischer Feldspathzwillinge und auch etwas Orthoklas. In den Klüften findet sich grüne Hornblende
und Chlorit in Begleitung von Erzen, wie Eisen und Kupferkies, nebst Molybdkaglanz. — 6. Feldstein vom Hohoten von Bittschwiller, graublau, jaspisartig, von
muschligem und splittrigem Bruch. Er bildet nur dichte homogene, zwischen voliständig in Porphyr ungewandelte Grauwackeschichten eingeschlossene Lager, enthält erkennbare, in Anthracit verwandelte Pflanzenreste, und hier und da Kalkspathblättehen.

	1	2	3	4	5	6
Kieselerde	67,50	62,25	63,25	58,58	— °)!	79,00
Thonerde Eisenoxyd	20,00	22,70	22,50	25,27	2,51 1,90	4,00
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	- 1	_
Kalkerde	3,09	2,53	1,70	1,78	-	5,20
Magnesia	2,25	1,10	3,92	2,40	_	3,20
Natron   aus dem Verlust	4,16	7,67	5,73	10,27	4,31 2,29	5,11
Glühverlust	3,10	3,75	2,90	1,70	0,42	2,50

<sup>\*)</sup> Die Striche bedeuten, dass keine quantitative Bestimmung der Substanz vorgenommen wurde.

	Sp. G.	SiO,	Al,O,	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO*)	Summe 100,09 100,15
A	2,615	71,50	15,50	Spur	Spur	1,73	0,50	3,16	5,94	2,06 †)	100,09
B	-	67,42	18,45	0,30	Spur	1,50	0,98	4,87	4,84	1,79	100,15
$\boldsymbol{c}$	_	61,92	22,92	Spur	Spur	0,90	1,20	11,	06	2,00	100,00

\*) Glühverlust. -- +) Mit etwas Kohlensäure.

Es analysirten (1) Schnabel einen Thonschiefer aus der Grube Morgenröthe bei Siegen (A); G. Bischof einen solchen mit Eisenspath aus der Grube Friedrich Wilhelm bei Siegen (B), aus welchem der Eisenspath so sorgfältig wie möglich entfernt wurde; Kjerulf den Thonschiefer des Silbernaler Gangs in Klausthal (C), G. Bischof dessen Nebengestein, ebenfalls Thouschiefer (D). A melung (2) analysirte den Thonschiefer (E) aus dem Liegenden der Erzlagerstätte bei Ramsbeck in Westphalen, ferner die Grauwacke aus dem Hangenden dieser Lagerstätte (F).

Thon-

<sup>(1)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1644. - (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuls. Rheinl., Jahrg. X, 228; G. Bischofs Lehrb. d. chem. u. phys. Reologie, II, 1655.

Thon-	

	A	В	C	D	E	F
Kieselerde	72,51	67,82	58,85	59,82	54,32	84,05
Thonerde	12,89	12,98	15,79	16,19	21,81 **)	5,68**)
Eisenoxydul	-	10,55	-			
Eisenoxyd	4,15	<u> </u>	10,84	8,41	_	_
Kohlens. Kalk	-	_			8,98	1,02
Kohlens. Magnesia .	<b> </b> -	_	-	_	2,12	0,65
Kohlens. Eisenoxydul		_	_	_	7,57	7,01
Kalkerde	0,60	_	Spur	0,18	<u> </u>	l <del>-</del>
Magnesia	0,93	0,84	0,18	1,87	0,50	0,26
Kali	4,02	0,57	3,52	410.0	8,75	1,29
Natron	-	1,15	0,96	4,19 *)	0,34	0,26
Wasser	1	_		! —	_	_
Kohlensäure	4,44	-	_	2,96	_	i —
Glühverlust	i -	7,00	7,90	6,38	0,79 †)	<u> </u>
	99,54	100,91	98,04	100,00	100,18	100,22

<sup>\*)</sup> Aus dem Verlust bestimmt. - \*\*) Mit Spur von Eisenoxyd. - +) Kohle.

Dachschiefer.

Anderson (1) untersuchte gemeinen schottischen Dachschiefer a von Ballahulish, b von Eosdale:

SiO<sub>1</sub> Al<sub>1</sub>O<sub>2</sub> FeO FeS<sub>2</sub> CaO MgO NaO KO CO<sub>2</sub> HO Summe a 85,75 24,62 6,35 0,78 0,60 1,86 0,95 3,48 0,61 2,35 100,85 b 55,36 24,96 7,00 0,16 0,76 2,09 0,67 1,46 4,18 3,43 100,07

Steinkohle.

Ch. Lyell (2) giebt sehr interessante Auseinandersetzungen seiner Ansicht über die Bildung der Steinkohle in Delta's, ihre Aehnlichkeit mit neueren Bildungen der Art in dem Delta des Mississippi nicht als Anschwemmungen, sondern als ein Wachsthum an Ort und Stelle in den dem Flusse benachbarten Sümpfen, oder in den Lagunen des Delta's, wobei eine Senkung des Landes stattfand. Wir verweisen auf den Aufsatz selbst.

G. Bischof (3) besprach weitläufig die Entstehung der Stein- und Braunkohlen und theilte sämmtliche hierauf bezügliche alte und neue Analysen mit. Die Erklärung der Entstehungsweise der Stein- und Braunkohle aus dem Holze durch Ausscheidung binärer Verbindungen der Elemente hält derselbe für einseitig und willkürlich. Abstrahire man

<sup>(1)</sup> Aus Transact. of the Highl. agricult. Soc. of Scotland, new series, Nr. 4, July 1853, 63, in Pharm. Centr. 1853, 592. — (2) Proceed. of the Royal Soc. of Great-Britain, March 1853; Sill. Am. J. [2] XVI. 38. — (3) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1755.

vom ölerzeugenden Gas und von nicht gasförmigen Ver- Steinkehle. bindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, so bleibe Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas und Wasser übrig, durch deren Ausscheidung aus dem Holz die Erklärung der Bildung der Steinkohle zu versuchen sei. Die Abscheidung derselben, des Kohlenwasserstoffs für den Fall, dass die Zersetzung unter Wasser erfolgt, sei aber Thatsache. Es gebe also folgende vier Fälle. Die Umwandlung erfolgt durch Abscheidung 1. von Kohlensäureund Kohlenwasserstoffgas, oder 2. von Kohlensäuregas und Wasser: 3. von Kohlenwasserstoffgas und Wasser, oder 4. von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser. Der zweite Fall kann entweder so gedacht werden, dass das Wasser bloss vom Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes herrührt, oder dass ein Theil des Wasserstoffs oder seine ganze Menge vom äußeren Sauerstoff oxydirt wird. Einer Oxydation des Kohlenstoffs durch den äußeren Sauerstoff widerspreche die fortschreitende Zunahme des Kohlenstoffs bei der Umwandlung des Holzes in Steinkohle. Der dritte Fall sei nicht denkbar, weil sich bei der Zersetzung vegetabilischer Substanzen nie Kohlenwasserstoffgas ohne Kohlensäure entwickele. Bisch of giebt nun Formeln für die drei Fälle: 1. dass die Umwandlung durch Abscheidung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoff; 2. dass sie durch Abscheidung von Kohlensäure aus den Elementen des Holzes und durch Oxydation des Wasserstoffs durch den äußeren Sauerstoff; und 3. dass sie durch Abscheidung von Kohlensäure und Wasser aus den Elementen des Holzes erfolgt. Diese drei Fälle gehören zu den bestimmten Aufgaben, für die sich Gleichungen entwickeln lassen. Der Fall, dass sich Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas und Wasser entwickeln, gehört zu den unbestimmten Aufgaben, welche mehrere Auflösungen zulassen. Es kann keine unter den möglichen Umwandlungen gedacht werden, wobei eine größere Menge von Kohlenstoff des Holzes verloren geht, als im Fall 1, und auf der andern Seite kann auch keine

Steinkohle. Umwandlung stattfinden, wobei weniger davon verloren geht, als im Fall 3. Je mehr sich Kohlenwasserstoffgas dem entweichenden Wasser und Kohlensäuregas beimengt. desto näher rückt dieser Verlust dem Maximum im Fall 1. und je weniger sich Kohlenwasserstoffgas beimengt, desto näher rückt er dem Minimum im Fall 3.

> Auch für den Bernstein, über welchen neuerdings Göppert (1) die werthvollsten Beobachtungen angestellt hat, nimmt Bischof an, dass derselbe unter Umständen sich außer durch Exsudation auch durch Zersetzung von Holzsubstanz gebildet haben könne. Gleiches gelte für den Retinit und Asphalt, für die Naphtha, das Steinöl, den Bergtheer, den Elaterit, den Bergtalg, den Ozokerit u. s. w.

> Was die Ansicht von Bischof anbelangt, dass die Steinkohle aus im Meere zusammengeschwemmtem vegetabilischem Detritus bestehe, dieselbe also, im Widerspruch mit vielen Geognosten, eine rein sedimentäre Bildung sei, so müssen wir auf die von ihm gegebenen Auseinandersetzungen selbst verweisen.

> Folgendes sind von G. Bisch of mitgetheilte (2) Analysen von Schieferthonen aus dem Steinkohlengebirge. I ist ein von Frankland (3) analysirter Schieferthon aus dem Liegenden eines Steinkohlenflötzes in England, II, IV, V Schieferthone aus dem Liegenden der Steinkohlenflötze von Saarbrücken, III aus der Mitte eines Steinkohlenflötzes. II und III waren durch kohlige Theile grau gefärbt, IV war blafsgrün, V fast weiß. Auf Alkalien wurde in II, III und V nicht geprüft, wahrscheinlich rührt aber der Verlust in II und III von ihrer Gegenwart her. VI Grüner Thonstein, der indess nicht anstehend gefunden wurde, in der Nähe des Reitershofes in Rheinbaiern. VII Thonstein aus einem Melaphyrbruche am Donnersberg bei Dannenfels in Rhein-

<sup>(1)</sup> Berl. Acad. Ber. 1853, 449; Pharm. Centr. 1853, 616. -

<sup>(2)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1662. -

<sup>(3)</sup> Daselbst, aus Memoirs of the Geolog. Survey of Great-Britain, V, 1, 479.

baiern. VIII Feldsteinporphyr vom Donnersberg bei Fal- Steinkohle. kenstein. IX Feldsteinporphyr von Gottesgab in Schlesien; alle von G. Bischof analysirt.

1			l	l	l i		1			Wasser	1
				ŀ						o. Glüh-	Sum-
	SiO,	Al,O,	FeO	Fe,O,	CaO	MgO	KO	NaO	Sub.	verlust	me
]	61,91	21,73	4,73	<b> </b>	0,09	0,59	3,16	0,25	0,70	6,73	99,89
11	67,35	20,66	<b> </b> —	2,55	Spur	0,31	_	_	<u> </u>	6,70	97,57
Ш	68,50	18;10		3,62	Spur	0,52	_	_	<b> </b>	7,78	98,52
IV	72,94	16,66	5,61	l —	-	0,85	1,40	0,75	_	2,20	100,41
V	75,01	17,57	_	1,02	0,23	0,24	_	<u> </u>	l —	6,30	100,37
V)	74,42	9,90	5,03	_	0,29	1,12	4,74	0,75	<b>—</b>	2,34	98,59
3711	05.05	10 80	'	1.00	'	V 05	رسا	50	ł	105	1
		10,58		1,08		0,35		,52	_	1,87	100,00
VIII	81,05	11,49	2,28	<b>—</b>	0,40	0,40	2,07	2,56	_	0,93	101,18
IX	74,23	14,77	—	1,31	l —	1,35	1,84	4,80	l —	0,99	98,79

Die nahe Uebereinstimmung zwischen VII und VIII und das nahe Vorkommen beider gab Veranlassung, diese Analysen neben einander zu stellen und IX wegen seiner großen Achulichkeit mit VIII hinzuzufügen. Man kann sich denken, wie der Thonstein VII aus dem Porphyr VIII nach Fortführung des größten Theils seiner Alkalien durch Gewässer hervorgegangen sein kann, obgleich im Thonstein VI ein größerer Gehalt an Alkalien, als in den beiden Feldsteinporphyren, sich findet. - G. Bisch of macht auch auf die große Uebereinstimmung aufmerksam, welche sich' zwischen den mit den Steinkohlenflötzen abwechselnden Schieferthonen und der Asche der Steinkohlen findet, und gründet darauf namentlich einen Beweis für die sedimentäre Entstehungsweise der Steinkohle, wobei er sich auf die in dem Jahresber. f. 1851, 733 mitgetheilten Analysen von Kremers, so wie auf die von H. Taylor (vgl. Jahresber. f. 1850, 815) beruft.

In Uebereinstimmung mit seiner Ansicht, dass die KobleneisenSteinkohle ihre Entstehung auf rein sedimentärem Wege
gefunden habe, glaubt G. Bischof (1), dass auch Baumstämme und Holz zuerst im Meere schwimmend und dann
auf dem Grunde des Meeres versteinert worden seien, und
dass diess durch die schwesels. Salze des Meerwassers ge-

<sup>(1)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1827.

Baum-

<u>.</u> . .

Kohlenelsen schehen sei, welche durch die organische Substanz auf steinerte nassem Wege desoxydirt wurden; dass der Kohlenstoff und Wasserstoff dieser Holzreste, wovon der erstere der directen Oxydation durch den vom Meerwasser absorbirten Sauerstoff widersteht, auf indirectem Wege oxydirt und als Kohlensäure und Wasser ausgeschieden worden seien. — Der schwefels. Kalk im Meerwasser sei für das Mittel zu halten, dessen sich die Natur bedient, die organische Materie bei den Versteinerungen gänzlich fortzuführen. Da das Schwefelcalcium durch Kohlensäure zersetzt wird, so lasse sich die Versteinerung der Hölzer durch kohlens. Kalk hierdurch begreifen. Auch die Bildung von Schwefelkies als Versteinerungsmittel müsse, wo sie im Meere statt hatte, durch die Zersetzung des schwefels. Kalkes erklärt werden. 52,53 pC. Kohlenstoff im Eichenholze liefern durch Zersetzung der schwefels. Kalkerde 69 Gewichtstheile Schwefel, welche 127 Gewichtstheile Eisenkies geben. Es sind auch nicht bloss die den Pflanzen durch die Gewässer zugeführten schwefels. Salze, welche die Bildung von Eisenkies möglich machen, sondern es nehmen auch diejenigen daran Antheil, die wir in ihrer Asche finden. Bei Kieselversteinerungen sei die Kieselerde durch ihre große Verwandtschaft mit der organischen Substanz gefällt worden.

> Was die Verwandlung organischer Reste in Sphärosiderit angeht, so haben G. Bischof, sein Sohn C. Bischof und Schnabel (1) solche Reste und andere Kohleneisensteine aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken analysirt. a. in Salzsäure lösliche, b. darin unlösliche Theile. I Zusammengedrückter Calamites Suckowii; II nach Abzug der in Salzsäure löslichen Theile. III Nicht zusammengedrückter Calamites Suckowii; IV nach Abzug der in Salzsäure löslichen Theile. In beiden Calamiten war nichts Organisches mehr enthalten. V Eisenerz mit Pflan-

<sup>(1)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1831, 1845.

zenabdrücken aus der Grube Friedrichsthal unweit Saar- Kohlenelsenbrücken; VI nach Abzug der in Salzsäure löslichen Bestand- steinerte Roblen und Eine Vergleichung von II, IV und VI mit dem Baumstämme. Schieferthone aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken zeigt, dass die in Säuren unlöslichen Theile der Ausfüllungsmasse der Calamiten dieselbe Zusammensetzung haben. VII, VIII Kohleneisensteine von der Zeche Schrötter bei Bochum. IX, X Kohleneisensteine von der Grube Schürbank und Charlottenburg bei Bochum (VII, VIII, IX, X wurden von Schnabel analysirt) (1). In der Steinkohlenformation von Bochum besteht das dem Steinkohlenflötz völlig parallel gelagerte Kohleneisensteinflötz vom Hangenden zum Liegenden aus von Kohlensandstein bedecktem. 10 Zoll mächtigem Schieferthon, 12 Zoll mächtigem, kohlenstoffreichem, knorpeligem Eisenstein, 12 Zoll reicherem und 10 Zoll noch reicherem Eisenstein. Das Liegende ist gleichfalls Schieferthon. Die genannten Eisensteine sind nach Bischof aus einem an Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat sehr reichen und mit vegetabilischem Detritus gemengten Absatz durch Reduction entstanden.

Durch den verschiedenen Gehalt des Sediments an Eisenoxyd oder an vegetabilischen Bestandtheilen erkläre sich der häufige Wechsel der Schieferthon-, Sphärosideritund Steinkohlenschichten.

Da auch die Aschen vieler Steinkohlen reich an Eisenoxyd sind, so könnte auch dieses durch Reduction Sphärosiderit gegeben haben; in der That könnten die erdigen Bestandtheile der von Kremers analysirten Steinkohlen durch Reduction ihres Eisenoxyds Kohleneisensteine geben, welche in Beziehung auf ihren Gehalt an kohlens. Eisenoxydul den von Schnabel analysirten sehr nahe kommen. Dieselbe Entstehungsweise gelte auch für die thonigen Sphärosiderite in der Braunkohle.

<sup>(1)</sup> Vgl. G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1834; Verhandl. des naturhist. Vereins d. prenfs. Rheinl. VII, 909; Jahrb. Min. 1854, 78.

	1	II	ш	IV	v	VI		VII	VIII	1X	X
FeO,CO.	4,05	_	30,28	_	45,86	_	FeO,CO,	47,24	77,72	69,99	35,30
CaO,CO,	0,34	-	0,35	-	15,29	_	CaO,CO,	-	1,02	-	0,41
MgO,CO,	2,19	-	1,93	5-2	5,86	-	MgO,CO,	4,40	2,51	3,67	1,57
MnO,CO,	_	-	-	-	3,26	-	MnO,CO,	-	0,21	0,78	-
Fe,O,	13,99	_	-	-	-	-	SiO,	-	-	1,92	20,23
Mn,O,	0,66	-	-	-	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1	0,77	0,52	8,67
SiO,	51,80	65,76	42,49	76,37	20,75	70,51	Fe <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	7,46	1,30	7,77	7,09
Al,O,	14,71	18,67	6,80	12,22	5,49	18,65	CaO	-	-	0,14	0,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	2,89	3,67	1,83	3,29	0,83	2,82	MgO	-	-	0,13	0,34
CaO	-	-	-	-	-	_	HO	4,14	0,92	3,01	5.09
MgO	0,29	0,37	-	0,23	0,29	0,99	Kohle	35,34	14,61	11,76	20,07
HÖ	4,88	6,20	3,26	5,86	0 07	7,03	Kieseliger	120			100
Alkalien*)	4,20	5,33	-	2,03	2,07	1,00	Rückstand	0,81	0,93	-	1 -
		1		100			CaO,SO,	- 1	0,05	-	0,64

	•)	inclusive	Verlust.
--	----	-----------	----------

	ΧI	XIIa	XIIb	XIII	XIV	xv	XVI	XVII	XVIII	XIX
8iO,	62,37	0,84	15,94	5,23	28,27	0,59	1,39	3,58	5,78	1,91
Al,O, Fe,O,	18,64 7,82	0,34	15,94	5,23	28,27	3,95	11,68	11,07	26,14	50,09
FeO	<u> </u>	-	_	etwas	wenig	wenig	viel	₩. nig	wenig	-
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	_	gleich gleich	weniger mehr	weniger mehr	wenig	gleich gleich	viel wenig	mehr weniger	mehr weniger	_
MgO	0,57	Spur	0,12	0,02	0,01	0,06	8pur	0,10	Spur	Spur
$CaO \cdot \cdot \cdot \cdot$ $Mn_1O_2 \cdot \cdot \cdot$	0,12	0,03	_	0,38 8pur	0,31 —	0,09	_	0,20	1,09	0,17
8	_		_	0,16		0,57	_	0,48		-
Alkalien*) . Organ. Subst.	4,21 1,51	0,10	3,70	0,24	7,25	0,03	0,01	0,50	0,20	_
Wasser	4,76	_					_		-	-
Kohle		98,69	69,92	84,83	40,94	94,71	86,92	84,07	66,74	47,83

Summe . . . |100,00 | 100,00 |100,00 |100,00 |100,00 |100,00 |100,00 |100,00 |100,00 |100,00

<sup>\*)</sup> inclusive Verlust.

A B	1.251	0,594 29,690	7.919	53.560	1.00	0.830	8.00	3.56	0,31
$oldsymbol{c}$	98,232	69,716	60,316	40,351	79,07	52,903	36,20	21,93	5,52
A1. Kohlens. Kalk	35,47	34,375	64,38	27,43	68,11	61,74	68,33	74,20	79,96
Kohlens. Magnesia	64,53	65,625	35,62 (10,27)	72,57 (1,04)	36,89	38,26	36,67	25,80 (17,32)	20,04

Rohleneisen verschiedenen Formen als steiner: verschienerte Guarz, Chalcedon, Hornstein, ferner der Eisenspath und der Baumstämme. Eisenkies, welches die häufigsten Versteinerungsmittel in der Pflanzensubstanz sind, als Pseudomorphosen nach Kalkspath vorkommen, so könnte auch ursprünglich in kohlens.

Kalk umgewandelte Pflanzensubstanz später durch die ge-Kohleneisennannten Substanzen verdrängt worden sein. Auch zeigen steinerte die Untersuchungen von versteinertem Holz, dass mehrere stämme. Carbonate zusammen vorkommen können.

XI ist die Analyse eines Stücks von dem Wurzelende eines fossilen Baumstamms von der Bexbacher Eisenbahn, der jetzt im Museum in Bonn ist. Seine Zusammensetzung ist mit der des Schieferthons aus dem Steinkohlengebirge in Saarbrücken beinahe identisch.

Folgende Analysen von sogenannten versteinerten Kohlen aus der Steinkohlenformation von Saarbrücken wurden ferner von C. Bischof(1) angestellt; angegeben ist (S. 916) die Zusammensetzung nach Abzug der kohlens. Salze. — XIIa Versteinerte und XIIb reine Kohle, jene von mattem, diese von muscheligem Bruche, in einem Stück, aus dem Flötz Nr. 16 der Grube Altenwald; sie kommt dort streifenweise in ungestörtem Flötze guter Kohlen und ohne irgend eine Beziehung zum Gebirgsverhalten vor; das Hangende und Liegende dieses Flötzes ist Schieferthon. XIII Versteinerte Kohle aus der Oberbank vom Heinrichsflötze der Gerhardsgrube. XIV Schwarzer Schieferthon aus der Unterbank des Dilsburger Flötzes; er ist eine matte versteinerte Kohle, in welcher mikroscopisch kleine Pünktchen von glänzender Kohle eingesprengt sind; auf den Absonderungsflächen findet sich Eisenkies, theils in dünnen Lagen, theils in einzelnen Parthieen. XV Versteinerte Kohle vom Auerswaldflötz in Gersweiler in der Nähe von Sprüngen, ein Gemeng von matter und glänzender Kohle; nur an einigen Stellen ziehen sich erdige, papierdicke, graulichweise Streifen durch dieselbe. XVI Ein ähnliches Vorkommen, wie das vorige, aus dem Flötz Nr. 4 in Altenwald. XVII Versteinerte Kohle vom Eugenflötz in Altenwald; matt, mit sparsam eingesprengten glänzenden Pünkt-

<sup>(1)</sup> G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1855.

steinerte Kohlen und stämme.

Kohleneisen chen; die erdige Masse hat die ganze Kohle durchdrungen, an einzelnen Stellen ist sie aber auch in dickeren Streifen abgesondert. XVIII Versteinerte, der vorigen ähnliche Kohle vom Jacobflötz der Redengrube. XIX Zusammensetzung des in mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure unlöslichen Theils eines Bergmittels aus dem Tiefbau des Karstenflötz der Steinkohlenformation von Saarbrücken.

> Die Analysen wurden mit größeren gepulverten Quantitäten der Kohlen vorgenommen, um ein mittleres Verhältnis zu erhalten. Kohlens. Eisenoxydul findet sich in ihnen, wurde aber als Eisenoxyd bestimmt. Die Schwefelsäure scheint durchgängig von eingesprengtem Schwefelkies In den Analysen wurde diese Säure auf herzurühren. Schwefel reducirt. Das Eisenoxyd, die Thonerde und ganz geringe Mengen Kieselerde, welche die Säure extrahirte. wurden zu den unlöslichen Bestandtheilen addirt. - A ist die Menge (in Procenten des untersuchten Fossils) der von mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure ausgezogenen Bestandtheile, B die der unlöslichen Bestandtheile (die angegebenen Farben sind die der Rückstände nach dem Einäschern), C die der Kohle; A 1 ist die procentische Zusammensetzung der kohlens. Erden (die eingeklammerten Zahlen geben die Mengen dieser Erden nach Procenten der Kohlen als Ganzes). Da die nach dem Verbrennen der Kohle erhaltenen Rückstände in denjenigen Proben, welche nur wenig davon enthielten, keine vollständigen Analysen gestatteten, so wurde Thonerde von Eisenoxyd, Eisenoxyd von Eisenoxydul nicht geschieden, durch qualitative Prüfungen wurde aber das ungefähre Verhältniss bemerkt.

> Die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile in XII a, XII b kommt ziemlich mit der der Schieferthone in der Kohlenformation von Saarbrücken überein. Die Kalkund Magnesia-Carbonate und das kohlens. Eisenoxydul sind nach Bischof spätere Infiltrationen, deren Ursprung in dem Schieferthon, dem Hangenden der Kohlenlager, zu suchen ist-

Auf diese Analysen lassen wir einige andere folgen, Braun- und welche Amelung (1) mit Brauneisensteinen, Rotheisenhaltige steinen, eisenhaltigen Dolomiten u. s. w. (A bis H) aus Dolomite, Westphalen, Schnabel (2) mit Eisenspathen und Thoneisensteinen (I bis M), Fr. Ragsky (3) mit Spatheisensteinen (N bis P) angestellt hat (vgl. S. 920).

	A	B	1	,	D	E	F	G		H
									a	<b>b</b> _
Fe,O,	57,32	66,11	55	,52		T	T -		_	
FeO	-	-	1 -	_	<b> </b>	-	l —		- 1	_
Mn <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	Spur	·	-	-	<b>-</b>	-	_	- 1	-	_
8iO <sub>1</sub>	28,75			,82	-	1 —	-	-	_	_
Al,Ö,	9,17	3,05		,21	-	1 -	-	- 1	-	_
CaO	<u> </u>	! —	2	,25	_	1 —	-	_	-	_
<b>M</b> gO	l		. 1 -		_	-	-	-	-	_
HO	5,55	7,87	/   4	,79	_					
FeO, CO, .	-	_	-	-		1 12,4		55,80		74,66
CaO, CO, .	l —	_	-	-	44,20			1,00	8,86	6,86
MgO, CO, .	-	-	1 -	_	22,00	3 22,2	7 Spur	0,92	8,73	10,08
MnO, CO, .	_		1 7	_	0,31	7 0,9			Spur 0,02	Spur 0,02
PO,	Spur	0,00	\s   _	_	U,5 /	1 0,9	0 Spur	1,96	0,02	0,02
Unlösliches .	. Spur	0,00	_ ا"	_	10.4	7 27,4	7 00	89,92	9,55	8,97
	<del></del>		_							
Summe   100,79   100,295   100,09   99,91   99,96   100,07   99,60   99,70   100,54										
				L			M	l	Ι	
	<i>I</i>	K	'					N	0	P
			<u> </u>	1		<b>.</b>	ь		<u> </u>	<u> </u>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_		_	1,	01 †)		_	-	-	—
FeO	46,40		48,86		-	<b>36,</b> 00	-	<b>—</b>	_	-
MnQ	10,50	11,74	2,81			_				! <del></del>
SiO,	-	-		10,		_	15,93	50,13		42,40
Al,O,			0,23		16	2,82	6,93 *)	6,50	8,75	9,64
CaO	0,12	0,28	_		38	2,51	_	_	_	-
MgO	8,17	0,20	0,23	υ,	14	3,74	0,38	-	-	-
HÖ	_	- 1	_	-	•	1,21	_	0,60		
FeO, CO,	-	-	_	_	•	_	_		53,44	
MgO, CO,	20.40	97.00	21 05	_	-	28,07	U KOTT	1,20	8,23	4,29
CO,	38,42		31,85	-	•	20,07	0,59 <del>††</del> ) **)			
Unlösliches .	8,37	5,74		<u> </u>						1
Summe	101,98	101,65	84,13	14,	79	74,35	23,83	198,61	199,31	199,26
Summe   101,98   101,65   84,13   14,79     74,35   23,83     98,61   99,31   99,26 a In Salassure lösliche, b in Salassure uniösliche Bestandtheile.										

<sup>\*)</sup> Mit Eisenoxyd. — †) Manganhaltig. — ††) Kohle. — \*\*) Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor und Verlust.

<sup>· (1)</sup> Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl., X. Jahrg., 226. - (2) Daselbst, 125; Jahrb. Miner. 1853, 840. - (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. III, 632.

A ist ein derber und dichter Brauneisenstein aus einem Lager im Gebiete des Nierenkalks bei Marstein, von heilbrauner, rothbrauner und kirschrother Farbe. B Brauneisenstein von der Grube Keller bei Halberbracht, von gelber, brauner, eisenhaltige bei Berneisenstein von der Grube Keller bei Halberbracht, von gelber, brauner, kirschrother bis cochenillerother Farbe, welche ihm ein buntfarbiges Ansehen Dolomite, ertheilt. Er enthält Trümchen eines welfsen Minerals von faseriger Structur, welche aus reiner Kieselerde besteht. C Rotheisenstein von der Grube Südbruch bei Suttrop, westliche Fortsetzung der Lagerstätte Elisabeth. D Eisenhaltiger Dolomit von der Grube Lied bei Meikenbracht im Revier Arnsberg, im frischen Bruch von hellgrauer Farbe, vollkommen späthiger Structur, von zahlreichen Quarztrümchen durchsetzt. Unter der Loupe zeigen sich fein eingesprengte Schwefelkieskrystalle. E Elsenhaltiger Dolomit von Wiemertschlade bei Storkum, im Revier Arnsberg. F Kalkstein von der Grube Glückauf bei Balve im Revier Arnsberg. G Thoniger Sphärosiderit von der Grube Lottchen bei Esshof im Revier Arnsberg. G Thoniger Sphärosiderit von der Grube Lottchen bei Esshof im Revier Arnsberg. Warletät, mit einem Stich ins Gelbe, spec. Gew. 3,341; von einer wenig dunkleren Varletät, spec. Gew. 3,343. I Spatheisenstein von der Grube Emma bei Hamm an der Sieg. K Spatheisenstein von der Grube Hoffnung bei Hamm an der Sieg. K Spatheisenstein von der Versuchegrube Albert bei Burscheid. M Graublauer Thoneisenstein von der Grube Osterberg bei Andrup ohnweit Ibbenbühren. N, O, P Sphärosiderite aus dem Michaelssebachte zu Brandeisl. A ist ein derber und dichter Brauneisenstein aus einem Lager im Gebiete

Marmor.

F. Sandberger (1) giebt Mittheilungen über das Vorkommen des Marmors in Nassau vom technischen Stand-Nur der Stringocephalenkalk wird daselbst verarpunkt. In den Cypridinenschiefern giebt es zwar auch beitet. Kalksteine, diese sind aber von Schieferflasern durchsetzt und deshalb unbrauchbar. Doch werden sie als hydraulische Kalksteine verwendet. Fresenius untersuchte den Marmor von Villmar, der dem Bergkalk von Lüttich ähnlich ist.

CaO,CO, MgO,CO, Fe,O, Mn,O, Al,O, SiO, Thon, org. Subst. HO KO 0.90

Kalksteine und Dolomite stein. formation.

Th. Liebe (2) hat sich mit chemisch-geognostischen Untersuchungen des Zechsteins des Orla-Thales am Südrande des Thüringer Beckens beschäftigt und dabei gefunden, dass die von B. Geinitz (3) ausgestellte Trennung des Zechsteins überhaupt in einen unteren magnesialieien oder fast magnesiafreien Zechstein mit Productus horrides und Spirifer undulatus, und einen oberen magnesiareichen mit Mytilus Hausmanni und Schizodus Schlotheimi hier nicht durchzuführen ist. Wir zählen die verschiedenen Glieder, mit welchen der Zechstein im Orla-Thale nach Liebe auftritt, von unten nach oben hier auf: 1. Ein dem Weißliegenden ähnlicher, aber von diesem durch Magnesiagehalt

<sup>(1)</sup> Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. I, 58. (2) Jahrb. Miner. 1853, 769. — (3) Jahresber. f. 1852, 966.

unterschiedener graugelber, bald harter, bald lockerer und Ralksteine und Dolomite griesiger, im Tiefsten conglomeratischer, versteinerungs- der Zechleerer Kalk, mit vielen Grauwackebrocken, der nach oben formation. in einen gelben Kalk übergeht. Weissliegendes und Kupferschiefer fehlen in dem Gebiete ganz. - 2. Spiriferenkalk, dunkler, nicht sehr harter, graurother Kalk (A), mit Productus horridus und Spirifer undulatus, welcher letztere von nun an aus den Schichten verschwindet. - 3. Kohlenschicht, 1 Zoll dicke unreine braunschwarze Kohle. — 4. Erzführender Kalk, fast gänzlich petrefactenleerer Kalk, mit 2 bis 5 pC. kohlens. Magnesia und Nester von Kupferkies und Malachit enthaltend. - 5. Unterer Mehlbatzen, ein oft in kleinen Entfernungen wechselndes Gestein, entweder ein härterer dunkler Kalk von fast körnigem Aussehen, oder ein gelber weicher Mehlbatzen mit Kalkspathdrusen, mit undeutlichem Productus horridus. - 6. Versteinerungsreicher, dichter, grauschwarzer, sehr bituminöser Kalk, Astartenkalk von Liebe genannt (B). — 7. Oberer Astartenkalk, grauer, fast körniger Kalk, der 1 pC. kohlens. Magnesia mehr enthält, als der vorige. – 8a. Productus-Kalk, graulich-gelb, fast körnig (C). Von nun an verschwinden Productus horridus und Orthothrix lamellosus. 8 b. Gypse, in Stöcken, meist dicht and massig, selten faserig und krystallinisch, in horizontalen Streifen durch Bitumen gefärbt (D). Durch den ganzen Stock liegen meist linsenförmige Knollen eines rothen Mergels zerstreut (E). Dieser Gyps gehört mit dem Productuskalk in eine Abtheilung, und ist von diesem durch eine zolldicke Schale von mergeliger Beschaffenheit und grauer Farbe getrennt (F). — 9. Oolith, weifslichgrau, feinkörnig, mit fast krystallinischem Bindemittel. – 10. Muschelbreccie, körnig-dolomitisch, gelblich, enthält gegen 10 pC. kohlens. Magnesia und schliesst Fahlerz, Kupferkies und Bleiglanz ein. – 11. Carditenkalk, mit vielen Steinkernen von Cardita Murchisoni. Enthält oben 12 und unten 9 pC. kohlens. Magnesia. — 12. Dolomitischer Kalk, 40 bis 80 Fuss mächtig (G). Dieser Kalk lehnt sich an eine



steinformation.

Kalksteine korallenreiche Riffbildung an, die auch die unteren Schichten bis auf die Grauwacke durchsetzt, und deren Gestein in der Nähe weniger, nach oben hin mehr Magnesia enthält. Die Analyse desselben aus den mittleren Theilen (H). Der dolomitische Kalk (12) geht allmälig in einen 14 bis 15 pC. kohlens. Magnesia enthaltenden dichten, 30 Fuss mächtigen, grobgeschichteten braungelben weichen Kalk über, ohne Spur von Versteinerungen; oberer Mehlbatzen. - 13. Oberer Kalkschiefer, graulich-gelb, sehr regelmäßig geschichtet (I), jüngstes Zechsteingebilde im Orlathal.

	A	В	C	D	E	F	G	H	1
Verbrennliches .	Spur	1,20	0,29	Spur	_	_	0,17	Spur	0,20
Thonerde	Spur	0,24	2,60		4,64	5,96	Spur	7,81	4,01
Eisenoxyd	6,69	1,20	3,01	-	9,15	2,09	0,25	-	Spur
Unlösliche Silicate	9,03	2,87	2,31		25,62	10,73	0,28	Spur	2,77
Kohlens, Magnesia	8,31	17,65	32,39	0,50	5,51	2,38	18,92	25,06	33,53
Kohlens, Kalk	75,97	76,84	59,40		52,04	<b>-</b>	80,38	67,13	59,49
Wasser	<b> </b> _		_	20,98	3,04	17,07	_	_	_
Schwefels. Kalk .	l —	-	_	78,60	! —	61,77	_	_	_
Kali	l —	l —	_	l <u> </u>	Spur	l —	_	- 1	_

C. Liebe ist der Ansicht, dass der kohlens. Kalk dieser Bildungen sich nicht erst später in Dolomit umgewandelt, sondern dass die Magnesia sich zugleich mit demselben abgesetzt habe. In den Versteinerungen findet sich keine Magnesia, in den Korallen nur wenig. Der Magnesiagehalt in dem Kalkschlamme des Meeres vermehrte sich in Folge örtlicher Catastrophen, in Folge dessen auch einzelne Thierspecies ausstarben und neue Arten entstanden.

Dolomite der Alpen.

Escher v. d. Linth (1) hat durch H. Landolt den zur Trias (zum Keuper, oberhalb der Lettenkohle) gehörigen Dolomit untersuchen lassen, aus welchem fast alle höheren Kämme und Kuppen des vorarlbergischen Kalkgebirges bestehen. In den meisten Analysen ist nur der Kalk- und Magnesiagehalt angegeben, die anderen Bestandtheile wurden nur bei wenigen Dolomiten bestimmt. Der Rückstand

<sup>(1)</sup> Geolog. Bemerk. über das nördliche Vorarlberg, Zürich 1853, 22.



derselben beim Auflösen in Salzsäure betrug gewöhnlich Dolomite der Alpen. 3 bis 5 pC. Aus den gleichen Streifen stammen : aus dem südlichsten die Stücke 8, 9; aus dem nordwärts folgenden die Stücke 2, 3, 4, 5, und sie sind in geringer Entfernung von einander geschlagen. Aus einem dritten Streifen stammen die Stücke 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14.

	1	2 a)	3	4	5	6	7	8	9 ь)	10	11	12	13	14
														2,843
MgO, COs CaO, COs	30,26 66,28	37,70 54,51	39,12 53,84	18,02 81.19	36,51 62,22	12,23 84.47	49,37 49,89	42,73 52,69	33,00 62.65	37,78 55.09	40,81 52,39	46,30 47,97	33,58 62,22	42,09 52,19
CaO, CO <sub>2</sub> [66,28]54,51 53,84 81,19 62,22 84,47 49,89 52,69 62,65 55,09 52,39 47,97 62,								,	•					

0,60 Unlösliches.

Planta u. Kekulé (1) untersuchten A (S. 924) einen schieferigen (spec. Gew. 2,72), B einen blätterigen (spec. Gew. 2,69) Kalkstein von Zizers im Canton Graubünden, welche Lager im Flysch bilden und zu Luft- und Wasser-Mörtel dienen (a ist der in Salzsäure lösliche, b der unlösliche Antheil).

Einen Alpenkalk von St. Wolfgang in Oberösterreich untersuchte Ferstl (2); Dolomite aus den Salzburger Alpen V. Lipold (3); glimmerhaltigen dolomitischen Kalkstein

<sup>(1)</sup> Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 866; J. pr. Chem. LXI, 383; Pharm. Centr. 1854, 73. - (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. I, 152. - (3) Daselbst, 1853, Nr. IV, 828.



<sup>0,60</sup> Unibaliches.

1) Dolomit nördlich von Kren, Thannheimthal, am Absteigen vom KühthalPaís. Heller und dunkler gelblich-grau, brecciös, sehr klüftig und durchsetzt von
zahlreichen Aederchen weißen Kalkspaths. Braust mit Säuren schwach, nur auf
den Aederchen anhaltend. — 2) Nördlich von Madau im Alpersonthal, südlich von
Lend. Grau, dicht, in scharfkantige unregelmäßige Bruchstücke zerspringend, von
Kalkspathäderchen durchzogen. — 3) ½ Stunde ünterhalb Madau, dunkelblangrau,
dicht, mit Kalkspathäderchen. — 4) 35 Minuten unter Madau, dunkelblangrau, sehr fein
körnig mit feinen weißen Aederchen. Braust fast gar nicht mit Säuren. — 5) ¾ Stunden unter Madau, an der Mündung des Grieselbachs, grau, dicht bis höchst fein
körnig, mit weißen Aederchen. Braust fast gar nicht mit Säuren, auch die Aederchen
nicht. — 6) Unterhalb Warth, Thalenge gegen Ellenbogen hinab, wahrscheinlich aus
der oberen Masse des Dolomits, grau, feinkörnig. — 7) Mädeles-País zwischen dem
Iller- und dem Lechthale. — 8) 10 Minuten südlich von Zürs am Weg nach Stuben,
Vorariberg. 1st Nr. 7 ähnlich, nur etwas hellergrau. — 9) Südlich vom Kühjoch-País,
ob Schnan, Arlbergpaís. Hellgrau bis weifslich, sehr klüftig, feinkörnig, zeigt kein
Aufbrausen. — 10) Oestlich von der Hornabchmühle im Lechthal. Hellgraulich, etwas
sins Gelbliche übergelnend, feinkörnig; Oberfäsche gelblich, braust nicht. — 11) Herrschende Geschiebe im Schwarzwasser, Lechthal, grau, dicht bis äußerst feinkörnig, Aufbransen.— 10) Gestlich von der Hornabchmühle im Lechthal. Hellgraulich, etwas ins Gelbliche übergehend, feinkörnig; Oberfläche gelblich, braust nicht.— 11) Herrachende Geschiebe im Schwarzwasser, Lechthal, grau, dicht bis äußerst feinkörnig, braust fast nicht.— 12) Anstehend, östlich vom Schwarzwasser, Lechthal. Dunkelgrau, höchst feinkörnig, braust schwach, durchzogen von weißen, nicht brausenden Aederchen.— 13) Westufer des Vilsalp-Sees, nördliche Hälfte. Hellgraulich, sehr feinkörnig, zäh, mit einzelnen größeren weißens Spathkörnehen, die mit Säure nicht brausen.— 14) Ostufer des Vilsalp-See's, Verlängerung des Geisborns, nördliches Tyrol. Hellgraulich, dicht, zäh mit geblicher Oberfläche, durchsetzt von feinen geradlinigen weißen Aederchen, die allein mit Säuren aufbrausen.

Dolomite der Alpen. aus der Serpentinformation von Adolfsthal bei Krumau in Böhmen C. v. Hauer (1); es sind nur die analytischen Resultate, ohne genauere Angabe über das untersuchte Material, mitgetheilt.

Völckel (2) theilte die von Schibler ausgeführte Analyse des hydraulischen Kalks von Günsberg bei Solothurn (C) mit.

	CaO, CO,	MgO, CO,	FeO, CO,	MnO u. Mn,O,	Al,O,	Fe,O,	SiO,	zusammen
4 &	77,72 —	0,84	1,49	0,09	0,25		· <b>_</b>	80,39 pC.
A b	<u> </u>	<u>-</u>	_	<u> </u>	0,48	0,97	16,79	18,24
<sub>D</sub> a	55,59 —	1,15	2,75	Spur	1,23	_	_	60,72 "
B b	<u> </u>	<u> </u>	-	<u>-</u>	1,76	0,41	35,23	37,40 .
$\boldsymbol{c}$	70,25	0,83	1,48	_	4,65	_	19,99	97,20 •

A und B enthielten auch Wasser (A 0,54 pC.) und Spuren von Chiormetallen, schwefels. u. phosphors. Salzen. — In C war noch ctwas Wasser und eine kleine Menge organischer Substanz enthalten.

L. Rivier und Fellenberg (3) haben das dolomitische Gestein untersucht, aus welchem die jodführende Quelle von Saxon im Wallis (vgl. S. 714 f.) entspringt. Es ergaben 100 Th. mit kochendem Wasser ausgezogenes Gestein:

Das Jod findet sich hauptsächlich in gewissen weicheren Parthieen des Gesteins, von rosenrother oder Orangefarbe, und zwar scheint es darin als Jodkalium vorzukommen. 1000 Th. dieser Masse gaben an siedendes Wasser ab:

Conglomerat im Dachsteinkalk. Ein conglomeratartiges Gestein, welches Gänge im Dachsteinkalke bildet, zwischen der Gjaid- und Modereckalm, wurde von C. v. Hauer (4) analysirt. Es bestand aus 83,95 pC. in Säuren löslichen (a) und 15,53 pC. in Säuren unlöslichen Theilen (b), und in 100 Th. aus:

Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 828. —
 Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 127. — (3) Bull. de la Société
 Vaudoise des Sciences natur., Nr. 28, Tom. III, 1852 à 1853; J. pr. Chem. LIX, 312. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 831.



	æ			<u>b</u>				
SiO,	Al,O,	CaO	Al,O,	FeO,CO,	CaO,CO,			
81,89	2,06*)	Spur	1,29	2,07	12,17			
e) wit flows was Financial								

Ein dem Muschelkalk angehöriger grauer krystallinischer Muschelkalk. Kalkstein A, der in Bruchstücken in der Nähe des Basaltes des Steinsbergs bei Sinsheim (vgl. S. 903) vorkommt, ferner ein ziegelrother Kalkstein B von muschligem Bruche, welche auch in einander übergehen, ferner ein dem Kieselschiefer ähnliches Gestein C, das möglicherweise ein umgewandelter Keupersandstein ist, von demselben Fundorte, wurden von Sack (1) im Laboratorium von Bunsen untersucht.

Hausmann (2) hat die dolomitischen Gesteine, nämlich eigentlichen Dolomit, Eisenbitterkalk und Bitterkalkmergel vom Hainberge bei Göttingen beschrieben, die daselbst und an anderen Punkten des nördlichen Deutschlands in den unteren und mittleren Lagen des Muschelkalks auftreten. Der Dolomit wurde unter Wöhler's Aufsicht von Weeren untersucht. Er bestand aus 18,71 pC. in Salzsäure unlöslichem Rückstand A und 81,29 in Salzsäure löslichem Antheil B.

SiO, Al,O, CaO CaO,CO, MgO,CO, FeO,CO, NaCl, HO Org Subst. Verlust A 9,28 7,25 0,12 — — — — — — — — — 2,06 B — 1,47 — 46,85 30,02 1,63 0,01 0,87 0,44

Der Verlust von 2,06 pC. rührte wahrscheinlich von einem Alkaligehalt des Thons her. Hausmann hält die ganze Dolomitmasse und den Eisendolomit für eine Pseudomorphose des Trochitenkalks, welcher nach einer ebenfalls im Göttinger Laboratorium angestellten Analyse von A. Seyfert bestand aus

<sup>(1)</sup> G. Leonhard's Beiträge zur mineralogischen u. geognostischen Kenutnis des Großherzogthums Baden, Stuttgart 1853, I, 87. — (2) Götting. gelehrte Anzeigen, 1853, 177; Pharm. Centr. 1853, 904; Instit. 1854, 33.

Muschelkalk.

und glaubt, dass nicht eine blosse Auslaugung von kohlens. Kalk durch kohlensäurehaltiges Wasser die Dolomitisirung bewirkt haben könne, da dagegen der zu geringe Gehalt des Trochitenkalks an kohlens. Magnesia spreche, sondern vielmehr eine Einwirkung von heissen aufsteigenden, kohlens. Magnesia enthaltenden Quellen, welche ebenfalls wenigstens einen Theil des kohlens. Eisenoxyduls geliefert haben. Diese Einwirkung war vielleicht im Zusammenhang mit der Hebung und Aufrichtung der Muschelkalk- und Keuperschichten zur Seite einer Spalte, die den Hainberg trifft.

Jurakalkgesteine. Buckman (1) giebt an, dass die auf dem Cornbrash von Gloucestershire und einem Theile von Wiltshire gewonnene Erndte, z. B. von Waizen, sich zu der auf dem unteren Oolith und Hauptoolith verhalte wie: 25:15:20, und so bei den übrigen Getreidearten, und er veranlasste deshalb Völcker, diese Gesteine zu untersuchen. Nach dessen Analysen ist der Cornbrash am reichsten an Gyps und Phosphorsäure. A Unterer Oolith, B Hauptoolith, C Cornbrash.

	CaO,		CaO,	1 1		1 1	Unlös.	1
	CO,	MgO	80,	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO,	Lösl. SiO,	Sand	Alkalien
A	89,20			4,14			3,27	nicht be-
В	95,346	0,739	0,204	1,422	0,124	1,016	0,533	<b>,</b>
$\boldsymbol{c}$	89,195	0,771	0,241	2,978	0,177	1,231	4,827	stimmt.

Kalkstein aus der Kreideformation. Schwimmsteine. Von der Marck (2) hat weise kreideartige Gesteine aus einem Kieslager in der Gegend von Hamm untersucht, die bisweilen Feuersteine im Innern haben und deren Substanz den bekannten Rinden der Feuersteine ähnlich ist, welche ebenfalls in großer Menge in dem Kiese vorkommen. Sie enthielten A in Salzsäure lösliche (fast nur kohlens. Kalk), B in Salzsäure unlösliche Bestandtheile (Kieselerde):

Instit. 1854, 52. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preußs.
 Rheinl., 1853, 3. u. 4. Hft., 385.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 Kalkstein aug A 26,3 48,0 67,5 10,2 9,53 7,4 98,5 58,8 66,4 55,0 95,5 4,5 50,0 97,5 der Kreide-73,7 52,0 32,5 89,8 90,47 92,6 1,5 41,2 33,6 45,0 4,5 95,5 50,0 2,5 Schwimm

1. Weifse, durchaus erdige Masse. — 2. Der vorigen ähnlich. — 3. Graulichweifsliche Masse, welche einen schwarzen Feuersteinkern umgiebt. — 4. Grauweifse concentrisch gestreifte, ziemlich harte Rinde eines grauföthlichen trüben Feuersteins. — 5. Kreideweifse weiche Rinde (a. Analyse I a unten) eines schwarzen Feuersteins. — 7. Kreideweifse weiche Minde (a. Masse, offenbar weifse Schriftkreide (sur Vergleichung s. Nr. 14). — 8. Gelblich weifse weiche Basse. — 9. Erdige, rein weifse Rinde eines Feuersteins. — 10. Eine ähnliche Rinde. — 11. Derbeweifse Masse mit fast muschligem Bruch. — 12. Rinde eines Feuersteins von Hamm. — 13. Weifse sandige Rinde eines Feuersteins aus der Massrichter Kreide. — 14. Schriftkreide, wie solche in Handel vorkommt.

Stücke von 2, 5, 6, 9 und 14 scheiden in der salzs. Lösung Flocken aus, in welchen man unter dem Mikroscope derbe Kieselröhren und Bruchstücke von sonstigen Kieselpetrefacten wahrnimmt. Die Wände der Röhren waren durch Kieselsäure körnig inkrustirt. In der Lösung von 11 blieben keine Kieselröhren, sondern ein sandiges feines Pulver von Kieselsäure zurück.

Die Untersuchung einiger solcher Massen ergab folgende Resultate:

	SiO <sub>3</sub>	Fe,O,	Al,O,	CaO,	MgO, CO,	CaO	MgO	CaO, PO,	ко	но	Sum- me
Ia	188,63	0,74	-	8,26	0,18	0,90	_	0,09	10,12	1,08	100,00
ь	2,11	7,80	l –	86,86	1,97	_	_	0,91	Spur	-	99,65
c	97,71	_	<b>-</b> '	<u> </u>	_	1,00	_	_	0,10	1,19')	100,00
d	97,01	$0,76^{2}$	—	l —	_	0,66	_		$0,50^3$ )	1,16	100,09
II	90,03	Spur	! —	2,43	2,80	-	_		0,174)	4,00')	99,43
Ш	95,13	Spur <sup>3</sup> )	_		_	0,78	0,15	-	0,084)	4,001)	100,14
IV	4,500	1,450	0,825	92,9153)	_	_	_	_	0	,310	100,00
v	1,044)	0,	50	94,71	1,87	_	_	_	—	1,601)	99,72

und organ. Subst.
 und Thon-rde.
 und Natron.
 Natron und etwas Kali.
 mit Spuren won MgO, CO2.
 und Sand.

Es war Berzelius's (1) und ist auch G. Bischof's (2) Ansicht, dass der Schwimmstein der Pariser Ecoenformation aus dem Feuerstein durch Zersetzung des letzteren hervorgegangen sei, und zwar durch Wirkung einer kalihaltigen

I. Feuerstein und dessen Rinde aus dem Kieslager des Westberges bei Hamm.

a) die weiche, weise absärbende Rinde, spec. Gew. 2,35%; b) der in Salzsäure lösliche Antheil (9,5 pC.); c) der in Salzsäure unlösliche Antheil derseiben (90,47 pC.); d) der innere unverwitterte schwarze feste Feuersteinkern; spec. Gew. 2,5929.

II. Schwimmstein aus den Eocenschichten des Pariser Beckens. — III. Feuerstein des Pariser Schwimmsteins. — IV. Masse 11 (s. oben). — V. Kreidetuff vom Petersberge bei Maestricht.

<sup>(1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXI, 187. — (2) Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1266.

Ralketein aus Flüssigkeit auf den kiesels. Kalk des Feuersteins. v. d. Marck's Untersuchungen ergiebt sich dagegen, dass der Alkaligehalt in den Schwimmsteinen des Pariser Feuersteins, so wie in den oben analysirten Schwimmsteinen der Kreideformation zwar größer ist, als der der Feuersteine, dass aber der Kalk- und Magnesiagehalt des Schwimmsteins vielmal größer ist, als in dem dazu gehörenden Feuerstein, und dass also nicht wohl ein Austausch der Kalkerde gegen Kali die Veränderung hervorgebracht haben Er betrachtet sie vielmehr als Kreide, in welcher die Feuersteinbildung durch Substitution von Kieselerde für weggeführten Kalk begonnen hat, und die Feuersteine als Verdrängungspseudomorphosen der Kieselerde nach Kreide, einschliefslich der in ihr vorkommenden organischen Reste. Ganz anders verhalten sich die eigentlichen Verwitterungsrinden der Feuersteine. Sie sind noch ziemlich hart, obgleich glanzlos, weiss-gelblich, und erstrecken sich in der Regel mit scharfer Abgrenzung bis eine Linie tief in die Feuersteinmasse; selten sind sie ganz mehlig. Die Analyse einer solchen Verwitterungsrinde A eines Feuersteins aus der Ackerkrume bei Oelde, so wie des dazu gehörenden Feuersteins B ergab:

Die Untersuchung eines durchaus verwitterten Feuersteins auf Alkalien ergab 0,07 pC., die Verwitterungsrinde eines andern 0,14 Alkalien. Constant ist also in den verwitterten Feuersteinen die Zunahme der Alkalien und des Wassers, und die Verwitterung besteht bei ihnen in einer Wegführung von Kieselerde, Aufnahme von Wasser, so wie der Zerstörung des organischen Farbstoffes und vielleicht auch Zunahme des Alkaligehalts.

Hawranek (1) untersuchte einen sandigen Mergel vom Hippuriten-Hennarkogel, (A in Säuren lösliche, B in Säuren unlösliche Theile); ferner einen Hippuritenkalk von Schrickpalfen, (C in Säuren lösliche, D in Säuren unlösliche Theile). Beide Orte liegen in der Gosau.

Von der Marck (2) analysirte Septarien aus einem der Kieselkalk. Kreideformation aufgelagerten Mergel von Killwinkel bei Hamm E, ferner Kieselkalk Von Dannerod bei Homberg in Kurhessen F, und einen tertiären Kieselkalk von Adelaide in Süd-Australien, leichte, poröse, kalkig-kieselige Masse mit zahlreichen chloritischen Körnchen G.

	1				<u> </u>	1 .		1	i	L
	CaO,CO,	MgO,CO,	MgO	8iO,	Fe,O,	Al,O,	NaO	Verlust	Unlösl.	Summe
A	50,52		2,16	-	3,69	2,14	-	0.53	-	58,51
B	<u> </u>	_	5,92	80,30	1,97	2,77	—	( 0,00	l —	40,96
$\boldsymbol{c}$	79,55	0,29	l –	_	2,07	<u> </u>	0,12	0.85	-	82,03
D	l —	_	_	12,92	0,94	3,76	l —	0.00	! —	17,62
E	98,75	0,33	-	<b>—</b>	_	_	_	—	0,85')	99,93
F	94,40	0,20	_	2,00	1,	70 2)	_	1,703)	<b> </b>	100,00
G	25,80	0,96	-	<b>!</b> —	1,	94	l —	-	70,954)	99,65

1) Thon und Kieselerde. — 2) mit etwas Manganoxyd. — 3) Wasser und organische Substanz. — 4) Kieselerde und Chloritkörner.

J. T. Johnston (3) beschreibt einen Dolomit als Ab- Dolomit als lagerung einer Quelle bei dem Dorfe Neesham, am nördlichen Ufer des Flusses Tees in England. Dieser Kalkstein hat die Farbe, das Aussehen und die poröse Structur der Dolomite der Grafschaft Durham, und enthält eben so viel Magnesia. Johnston knüpft daran Betrachtungen über die Entstehung der Dolomite überhaupt.

Eine von Fr. Ragsky (4) untersuchte Gypserde von Gypserde. Obernetschitz in Mähren bestand aus:

K. Zerrenner (5) hat im Goldsande von Olahpian in Goldsand. Siebenbürgen gefunden: Platin, Kupfer, gediegen Blei (6),

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 372; Pharm. Centr. 1853, 848; J. pr. Cem. LX, 443. - (2) Verhandl. des naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl., 1853, 3. u. 4 Hft., 407. — (3) Instit. 1854, 35. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 632. - (5) Wien. Acad. Ber. XI, 462; Jahrb. Miner. 1854, 68. - (6) Vgl. oben S. 775.

59

10

alles kaum spurenweise, doch letzteres in etwas größerer Menge. Zu den bekannten übrigen Gemengtheilen des Seifengebirges kommen noch Cyanit und Feldsteinporphyr.

Diamant-

A. Damour (1) hat eine Diamantseife aus der Provinz Bahia auf die in ihr vorkommenden Mineralien untersucht, und dieselben nach der Handscheidung nach dem Gewichte bestimmt. Der Sand war einmal an dem Gewinnungsort gewaschen worden. Er fand darin:

Grammen	Grammen
Quarzgerölle in verschied. Dicke 6,9000	Uebertrag 165,9890
Quarz in sehr feinen Körnern 116,1200	Wasserhaltige phosphors. Thon-
Schwarzes Mineral (Feijaô) in	erde und Kalkerde 1,6150
kleinen Geschieben 40,4100	Wasserhaltige phosphors. Ytter-
Rother Orthoklas 0,1470	erde in krystallinischen Frag-
Rutil 1,8000	menten 0,2100
Brookit 0,1070	Kiesels. Yttererde in Körnern 2,1330
Anatas 0,0810	Magneteisen 0,0210
Zirkon in glashellen Krystallen 0,0720	Gold 0,0075
Diaspor in krystallinischen Blät-	169,9755
tern und Körnern 0,3520	100,0100
165,9890	

In demselben Sande findet sich neben dem reinen Diamante auch noch unreiner schwarzer, grauer oder brauner, krystallisirter Kohlenstoff, in dem Handel als Carbon bekannt (vgl. S. 774).

Der Feijaô, der nach Damour ein gemengtes Gestein bildet und an jenem Orte als Zeichen für die Gegenwart des Diamantes betrachtet wird, ist von matt schwarzer Farbe und kommt immer in amorphen und abgerundeten Körnern vor. Er ritzt schwach Glas; sein spec. Gew. ist 3,082, er bläht sich vor dem Löthrohr auf, schmilzt zu einer braun-schwarzen Schlacke; Salpetersäure, Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen ihn nicht an. Damour fand ihn zusammengesetzt aus 35,72 Kieselerde, 10,14 Borsäure (durch die Differenz bestimmt), 26,75 Thonerde, 16,82 Eisenoxydul, 3,65 Magnesia, 3,86 Natron, 0,60 Titansäure, 2,46 Wasser und flüchtige Stoffe.

<sup>(1)</sup> Instit. 1853, 77; Jahrb. Miner. 1858, 597.

Hinsichtlich der übrigen der genannten Mineralien verweisen wir auf den mineralogischen Theil dieses Jahresberichtes.

Boguslawski (1) hat einen reichhaltigen zehnten weteer-Nachtrag zu Chladni's Verzeichnisse der Feuermeteore und herabgefallenen Massen geliefert.

Anf dem Gute Wolfsmühle, etwa 1 Meile von Thorn, finden sich Eisenerze, die beim ersten Anblick Braun- und Gelbeisensteinen gleichen, im Innern aber wie halb geschmolzen aussehen, und nach dem theils dichten, theils porösen und blasigen Zustande der Masse die Vermuthung aufkommen lassen, dass man es mit einem Eisenerz zu thun habe, dessen Reduction durch einen metallurgischen Process versucht worden sei. Dabei finden sich auch poröse, lavaartige und verschlackte, verglaste, den gewöhnlichen Eisenfrischschlacken täuschend ähnliche Massen. Die noch nicht vollständig verschlackten Massen zeigen eine innige Vermengung von regulinischem Eisen mit einer schlackenartigen Substanz, die nur theilweise ein verschlacktes Ansehen darbietet und theilweise aus einem nicht verschlackten. bläulichen, zuweilen lauchgrünen Mineral besteht. Karsten (2), der diese Eisensteine beschrieben, glaubt, dass dieselben einen meteorischen Ursprung haben, und wird darin durch einige Stücke bestärkt, bei welchen das regulinische Eisen und die steinigen Massen noch in ihrem ursprünglichen Zustande zu sein scheinen und in welchen das erstere in den feinsten Zacken und Aesten mit einem licht bläulich-weißen Gestein innig verwebt ist. dieselben am meisten mit der Pallas'schen Masse übereinstimmen, so unterscheiden sie sich doch von derselben gerade durch das innige Gemenge, so dass eine mechanische Trennung des metallischen und des steinigen Bestandtheils kaum möglich ist. Kein Hüttenprocess könne eine

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 1, 353. — (2) Berl. Acad. Ber. 1853, 80; Pharm. Centr. 1853, 198; J. pr. Chem. LIX, 14; Jahrb. Miner. 1858, 844; Instit. 1853, 262.

Meteorsteine. Solche Beschaffenheit hervorrufen, ganz abgesehen davon, dass in der Gegend von Thorn nie Eisenhüttenanlagen gewesen seien. Das Erz kommt in einzelnen 2 bis 3 Fuss langen, 3 bis 6 Zoll breiten und 2, 3 und mehr Zoll dicken Schollen fast auf dem ganzen Areal von Wolfsmühle unter der Erddecke vor. An einer Stelle sind die Schollen 2 bis 3, ja bis 6 Fuss mächtig über einander geschoben, und man kann schon jetzt, so weit die Untersuchung sich erstreckte, das Gewicht der gefallenen Massen auf 20,000 Centner veranschlagen. Karsten spricht die Ansicht aus, dass dieser Meteormassenfall vielleicht mit einem Ereigniss zusammen falle, wovon in Sebastian Münster's Cosmos graphie Nachricht gegeben wird. Hiernach soll am 9. Januar 1572, Abends 9 Uhr, in Thorn ein von einem heftigen Ungewitter begleitetes Erdbeben stattgefunden haben, wobei es zehnpfündige Steine gehagelt, die viele Leute todt geschlagen hätten. - Die unveränderte Meteormasse im Zustande des feinsten Pulvers, aus welchem die Eisentheilchen sorgfältig mit dem Magnet ausgezogen wurden, besteht aus 54,75 pC. Meteoreisen und 45,25 Meteorstein. Das spec. Gew. des Eisens war 7,0035 und das des Steins 2,9995. Die ganz verschlackte Masse hat ein spec. Gew. von 3,1088. Das regulinische Eisen in den theilweise veränderten Massen erscheint nicht mehr zackig, sondern blätterig, und das spec. Gew. sinkt von 7,0033 auf 6,6222 herab. - Das Eisen ist activ; bei der Anwendung von Salzsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff, der von beigemengtem Schwefeleisen herrühren muss, das aber selbst mit der Loupe nicht sichtbar ist. Es ist ganz rein und enthält nur zweideutige Spuren von Mangan. Das Eisen aus den theilweise veränderten Massen enthält unbestimmbare Mengen von Kohle und Schwefel, und eine bedeutende Menge von Silicium, so dass es mit Salzsäure zuweilen gelatinöse Auflösungen bildet. -Der unveränderte bläulich-weiße Meteorstein ist in Salzsäure und Königswasser unauflöslich. Er besteht in 100 Th. aus:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CaO FeO MnO BeO MgO Meteorsteine. 37,55 44,23 17,50 0,53 0,06 0,10 0,03

Diess giebt ein Sauerstoffverhältnis von RO: R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>3</sub> = 1: 3,967: 3,821, und führt zu der Formel 3 RO, 2 SiO, + 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>. Es ist kein Mineral von dieser Zusammensetzung bekannt. (Es wäre indessen nicht unmöglich, dass das Mineral ein in der Zersetzung begriffener Anorthit wäre. Der Anorthit enthält diese Quantität Kalk nebst etwas Alkali und hat obiges Sauerstoffverhältnifs — 1:3:4. Es könnte bei der Verwitterung basisches Alkali-Silicat ausgetreten sein, unter Zurücklassung des Kalks, und hätte sich hierdurch die Kieselsäure vermindert und die Thonerde relativ vermehrt. Da ferner bei der Analyse gewöhnlich etwas Kieselsäure bei der Thonerde bleibt, so wird diese Ansicht hierdurch unterstützt.) - Aus der vollständig verschlackten Meteormasse lässt sich durch Wasser eine höchst unbedeutende Menge Schwefelsäure ausziehen, welche an oxydirtes Eisen gebunden ist. Die Schlacke löst sich leicht und gelatinirend in Salzsäure auf, und enthält das Eisen im Zustande des Eisenoxyduls oder als schwarzes Eisenoxyd. Sie bestand in 100 Th. aus:

SiO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO FeO MgO MnO BeO
19,05 18,83 5,44 56,67 0,01

und ist also eine überbasische Schlacke, indem sich der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Base wie 9,83 zu 24,5 verhält. Das Verhältnis ist ein ganz zusälliges und hängt davon ab, ob die auf der Erdobersläche sich bildende Schlacke noch Gelegenheit fand, Kieselerde aus dem Sande aufzunehmen.

Aus dem Stein von der theilweise veränderten Meteormasse läst sich durch Wasser ebenfalls schwefels. Eisenoxyd ausziehen. Dieser Stein ist ein sehr veränderliches Gemenge von verschlackter und von unveränderter Meteormasse, und enthält außerdem noch veränderliche Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, welche als neue Producte der Einwirkung der durch die Blasenräume einge-

Meteorsteine drungenen atmosphärischen Feuchtigkeit auf die theilweise geschmolzene Masse in zunehmender Bildung begriffen sind.

P. Partsch (1) hat über den bereits im Jahresber. f. 1852, 988 berührten, höchst interessanten Meteorsteinfall von Mezö-Madaras in Siebenbürgen berichtet und Auszüge aus den darüber amtlich aufgenommenen Urkunden mitgetheilt. Eine Anzahl von Exemplaren dieser Steine, unter andern ein 18 Wiener Pfund schweres Stück, ist nach Wien gekommen. Die Steine gehören in die Abtheilung der an Nickeleisen reichsten Meteoriten und zeigen die nächste Verwandtschaft mit dem Meteorstein von Seres in Macedonien. Mezö-Madaras liegt in 41°95' östlicher Länge von der Insel Ferro, und unter 46°37' nördlicher Breite.

Eine 178 Pfund schwere Meteoreisenmasse vom Löwenflusse im großen Namaqualand in Südafrika, wo noch weitere Massen lagern, ist in Besitz von Ch. U. Shepard (2) gekommen und von diesem untersucht worden. Die Fundstätte war auf tertiären Thonmergelschichten, und da die Eisenmasse eine fast unoxydirte Oberfläche hat, so muß sie entweder kürzlich gefallen sein oder aus der Tertiärzeit stammen und in dieselbe eingeschlossen gewesen sein (wobei aber wohl an die so trockene Atmosphäre jenes Landes zu erinnern ist). Das spec. Gew. war 7,45; die Widmanstätten'schen Figuren glichen auf's Genaueste denen des Eisens von Lenarto und Elbogen. Das Eisen war nicht passiv, und bestand aus 6,70 pC. Nickel und 93,30 pC. Eisen mit Spuren von Phosphor, Schwefel, Zinn und Kali?

Ch. U. Shepard (3) hat in dem Meteoreisen von Ruff's-Mountain (4) in Süd-Carolina ein fixes Alkali ent-deckt, wahrscheinlich kohlens. Kali, obgleich möglicherweise auch kohlens. Natron zugegen sein konnte. Er hält es für wahrscheinlich, dass das Kalium als eine Legirung

Wien. Acad. Ber. XI, 674; Pharm. Centr. 1854, 203; Pogg. Ann. XCI, 672. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 1; Jahrb. Miner. 1853, 473;
 J. pr. Chem. LVIII, 325. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 5; Jahrb. Miner. 1858, 474. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 825.

mit andern Metallen vorhanden ist; überhaupt scheinen ihm Moteoreteine. Höhlungen, die er in mehreren Meteoreisenmassen fand, und welche zum Theil mit der Oberfläche communicirten, zum Theil leer und in einem Falle mit einem nicht näher untersuchten braunschwarzen Pulver erfüllt waren, auf ein gelegentliches und zerstreutes Vorhandensein von andern Elementen, als den gewöhnlichen, in den Eisenmassen hinzudeuten.

Das Meteoreisen von Cosby's Creek in Tennessee (1), welches große Aehnlichkeit mit dem Eisen von Arva in Ungarn hat, wurde von C. A. Joy (2) untersucht. Es ist an der Oberfläche in leicht zerbröckelnden Brauneisenstein verwandelt, in welchem sich häufig zum Theil ziemlich große, gelblichweiße, völlig metallisch glänzende und biegsame Blätter von Phosphornickeleisen (Schreibersit, Dyslitit Shepard's) befinden. Nach dem Aetzen einer polirten Fläche zeigte das Eisen eine ausgezeichnete feinlinige, parallele Streifung. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand dieses Eisens, welcher 3,21 pC. betrug, besteht aus Phosphornickeleisen, Graphit und Quarz, von denen nur die beiden letzteren quantitativ bestimmt wurden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung dieses Meteoreisens:

Fe Ni Co P Cu Sn Mn C\*) SiO<sub>3</sub>†) S Summe
91,635 5,846 0,809 0,195 0,219 0,092 0,798 0,079 ? 99,678 .

') Graphit. - +) Querz.

<sup>(1)</sup> Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1311. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 39; J. pr. Chem. LX, 62.



## Berichtigungen.

Seits 82, Zeile 3 von oben lies Regnault (Jahresber. f. 18. S. 87) statt Regnault (2).

Seite 183 in dem Citat lies XI statt X.

Seite 642, Zeile 21 von oben lies S. 572 statt S. 512.

## Autorenregister.

- Acosta, Gas der Schlammvulkane von Turbaco 896.
- Aderholdt, freiwillige Zersetzung des Aldehyd-Ammoniaks 438.
- A die, über Sikes' selbatregistzirendes Thermometer 77; über die Temperatur electrischer Stromleiter 287; über Inductionsströme im thermoëlectrischen Kreuze 290.
- Albert (J.), zur Photographie 236.
- Alexander (J. H.), Ausdehnung des Wassers 75
- Althans, über die Sonnenwärme 97.
- Amelung, Zinkblende 779; Schwefelkies 781; Thonschiefar und Grauwacke von Ramsbeck in Westphalen 909; Eisensteine, Dolomite u. a. aus Westphalen 919.
- Anderson (Th.), Asche von Cichorienwurzeln 581; Zusammensetzung und Nahrungswerth verschiedener Futterarten 759; schottischer Dachschiefer 910.
- Andraud, über die Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft 60.
- Angström, über Gadolin's Bestimmung der latenten Schmelzwärme des Wassers und der spec. Wärme des Eises 80; über Wärmeleitung 83; über die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 150.
- Arago, Photometer 148; über die Geschwindigkeit des Lichtes von verschiedenen Quellen 149; über den Einfluß einer Sonnenfinsterniß auf die Schwingungen einer Magnetnadel 253.

- Armengaud, Bereitung von Cyankalium mittelst des atmosphärischen Stickstoffs 738.
- Arppe, pyroweins. Ammoniak und Destillationsproducte desselben 427; Darstellung der Pyroschleimsäure 431; Darstellung von Harnsäure aus Taubenexcrementen 461.
- d'Arrest, über die mit der Rotation zusammenhängende ungleiche erwärmende Kraft der Sonne 99.
- Ashby (J. E.), Verbrennung flüchtiger Körper an erhitztem Chromoxyd 367.
- Babinet, Photometer 148.
- Babo, Prüfung der Butter 690.
- Bahr, chroms. Salze 357; über das 4.,g. Aridium 371.
- Balancari, Beziehungen zwischen der spec. Wärme und der Zusammensetzung 77.
- Balling, über den s. g. Getreidestein oder Bierstein 758.
- Barnard (F. A. P.), über die calorische Maschine 68; photographische Bilder für das Stereoscop 248.
- Barnes, dem Leonhardit ähnliches Mineral 821.
- Barral, Regenwasser 707.
- Barreswil, über das Vorkommen von Jod in Reagentien 330; vgl. bei Lemercier.
- Barruel (E.) und Jean, Verhalten und Bereitung von Oelfarben 771.
- Basset, über die Knollen der Kaiserkrone 758.

Bastick, Helleborin 482.

Baumann, Granat (Polyadelphit) 799.
 Baumert, über das Ozon 313; über die Absorbirbarkeit verschiedener Gase durch Wasser 317; über die Respiration des Schlammpeizgers (Cobtis fossilis) 593; Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft 708.

Baup, Borsäure in der Soole von Bex 320.

Baxter, Electricitätsentwickelung in Thieren und in Pflanzen 304 f.

Béchamp, Umwandlung der Schießbaumwolle in gewöhnliche Baumwolle 550; Verhalten des Palladiumcyanirs und Cyansilbers gegen Schwefelwasserstoff 680; Mineralwasser von Sulzmatt 320. 717

Becquerel d. ä., Nachbildung krystallisirter Mineralien und Darstellung krystallisirter Verbindungen überhaupt 5.

Becquerel (A.), vgl. bei Vernois. Becquerel (E.), electrisches Leitungsvermögen erhitzter Gase 276.

Beer (Ā.), Photometrie 145; Brechung und Spiegelung des Lichtes in einaxigen Krystallen 179, 180; über den Hof um Kerzenflammen 222.

Beetz, über die Stärke der galvanischen Polarisation 272.

Beissenhirtz, Reaction auf Anilin 469. Bennett, über die Bestimmung der Phosphorsäure 642.

Berlin, Zirkonerde 349; Zirkon 795; Tachyaphaltit 830; Mosandrit 835.

Bernard (F.), Photometer 146.

Bertagnini, über die Bildung von Amarin, Furfurin, Anisin 471.

Berthelot, Verbindungen des Glycerins mit Säuren 451; über die Einwirkung des Ammoniaks auf amylätherschwefels. Kalk 467; neue Bildungsweisen zusammengesetzter Aetherarten 502; über die verschiedenen Arten von Terpentinöl 519; Einwirkung der Hitze auf das Terpentinöl 522; Vorrichtungen zum Erhitzen von Substanzen in geschlossenen Gefäßen 704.

Bertram, Darstellung der Buttersäure 489; Santonin 555.

Bertrand, (A.), vgl. bei Jamin.

Bertsch, Ursache des Misslingens der Photographien 235.

Beudant, vgl. bei Rivot.

Bibra, Gehirn 610; Orber Badesalz 710.

Bienaymé, über Ausgleichungsrechnung u.die Methode der kleinsten Quadrate 1 f. Billot (E.), Wasser des Doubs und Quellwasser von Besançon 716.

Bilz, vgl. bei Heydloff.

Bineau, Bestimmung des Ammoniakgehalts des Wassers 660; Ammoniakgehalt des Regenwassers 707.

Bischof (C.)', Versteinerungen und Eisensteine aus dem Steinkohlengebirge bei Saarbrücken 914; s. g. versteinerte Kohlen aus demselben 917.

Bischof (G.), Augit 796; bronzitartiges Mineral 797; Steinsalz 853; Psendomorphosen von Talk nach Cyanit 856, von Kaolin nach Feldspath 856, von Glimmer nach Wernerit 857; über den Ursprung vulkanischer Salze und des Steinsalzes 885; schwebende Theile des Wassers der Donau und der Weichsel 888; Thonschiefer von Siegen 909, von Klausthal 909; über die Entstehung der Stein- und Braunkohlen 910; Schieferthone aus dem Steinkohlengebirge 912; Kohleneisensteine, versteinerte Kohlen und Baumstämme 913 ff.

Bischoff (Th.), über die Ausscheidung von Harnstoff im Harn 605.

Biver, Methode der kleinsten Quadrate 3.

Blake (E. W.), über den Ausfluss von Gasen 126.

Blake (W. P.), Lanthanit 850.

Bley (L. F.), Bassora-Galläpfel 769. Blomstrand, Erdmannit 830.

Bobierre, Trennung von Zink und Kupfer 676; Bronze zu Schiffsbeschlag 724; Zusammensetzung von Runkelrüben 752.

Bodemann, Schlacken u. a. von der Eisenfabrikation 721.

Böcker, Einflus des Thees auf den menschlichen Organismus 751.

Böttger, über das Vorkommen von Schwefelkohlenstoff in Steinkohlengas 643.

Boguslawski, Feuermeteore und Meteormassen 931.

Boileau, über die calorische Maschine 58; Hydraulik 123.

du Bois-Reymond, vgl. Dubois-Reymond.

Bollaert, Vorkommen des Natron-Salpeters in Tarapaca 886.

Bolley, über die in den Schwämmen enthaltenen Säuren 561; Verbesserungen an Buretten, Pipetten u. a. 617. 703; über die Analyse von Cyanverbindungen 680; Mineralwasser von Birmenstorf 716; Wiedergewinnung des Golds und Silbers aus Vergoldungsund Versilberungsflüssigkeiten 727; über die technisch-gebrauchten Legirungen 731.

Bonnemains, über die Entfärbung von Flüssigkeiten mittelst Kohle bei toxicologischen Untersuchungen 688.

Booth (J.), Fabrikation von chroms. Kali 735; vgl. bei Morfitt.

Bornemann, tellurisches Gediegen-Eisen 775.

Bouchardat und Boudet, optisches Drehungsvermögen organischer Basen 193.

Boucheporn, Messung von Geschwindigkeiten mittelst des Pendels 107; über das allgemeine Princip der astronomischen und physikalischen Gesetze 108.

Boudet, vgl. bei Bouchardat.

Boué, eigenthümliches Regenbogenphänomen 211.

Bouis, Borsäure im Mineralwasser von Olette 320; Neubildung von Stilbit 818; Einwirkung warmer Schwefelquellen auf Gesteine 887.

Bouquet, vgl. bei Rivot. Bourbouze, Vertheilung der Electri-

cität auf Kugelflächen 260.

Bourdon, über Manometer und Barometer 127.

Boussingault, Bestimmung des Ammoniakgehalts in natürlichen Wassern 657; Ammoniakgehalt natürlich vorkommender Wasser 705; Exhalation von Wasserstoff aus den Schlammvulkanen von Turbaco 896.

Boutigny, Anwendung von überhitztem Dampf in Maschinen 52.

Bradley, Trona 852.

Brame, über den utricularen Zustand der Materie und Verwandtes 5; Amalgam zu Electrisirmaschinen 260; über das Gesetz der multiplen Proportionen 311; über Schneekrystalle und den Utricularzustand des Wassers 317; über verschiedene Modificationen des Schwefels 323; Einwirkung von Joddampf auf arsenige Säure 360; über

den Einfluss von Mergel-Streu auf das Conserviren des Düngers 748.

Brandes (R.), phosphors. Quecksilberoxyd 381; Asche verschiedener Rhabarberwurzeln 581.

Bravais, Brechung des Lichtes in der Luft 207, Luftspiegelung 208; Tangentenboussole 268.

Breed, über die Ausscheidung von Phosphorsäure im Harn 606.

Breidenstein, Augit 796; Mesolith 819.

Breithaupt, Jarosit 845; Achtarandit 856; Pseudomorphosen 859.

Bréton (L. u. A.), Verbesserungen an der Luftpumpe 127.

Brewster, optische Erscheinungen an angefressenen Krystallflächen 192, an aufgestrichenen Krystallpulvern 198; über Hohlräume und Einschlüsse in Mineralien 773.

Brodie, über die Bildung des Wasserstoffs und homologer Substanzen 315. Brooke (H. J.), Thenardit 843.

Brougham, über Beugung des Lichtes
153.

Brown (W.), Fabrikation von Parassin u. a. 766.

Brücke, Farben trüber Medien 200; über die Wirkung complementar gefärbter Gläser beim binocularen Sehen 223.

Brunner (C.), abgekürztes Barometer 127; Apparat zum Messen von Gasen 708.

Brush (G. J.), vgl. bei Smith (L.). Buchheim, über Endosmose 4.

Buchner (L. A.), Farbstoff in der Faulbaum-Wurzelrinde 536; über die Bildung der salicyligen Säure in den Blüthen der Spiraea ulmaria 569.

Bucklin, Verkupferung von Eisen 724. Buckman, über den Cornbrash und den Oolith von Gloucestershire und Wiltshire 926.

Buff(H.), Tangentenboussole 269; fiber das electrolytische Gesetz 280. 281.

Bunsen, Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft 306; Absorbirbarkeit verschiedener Gase durch Wasser 317; über eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit 619; gegen S. v. Waltershausen's Ansichten über die Feldspathe 806, über desselben Theorie der Gesteinsbildung 872. Burdin, Anwendung der heißen Luft in Turbinen 65.

Cahours und Riche, Stannmethyl 482; Einwirkung von Arsen auf Jodäthyl u. a. 487.

Calvert, Zusammensetzung verschiedener Seifen 739.

Camac, Fowlerit 797.

Cambacères, Stearinfabrikation 766. Campbell (D.), Ameisensäure in menschlichen Secreten 436.

Campbell (J.), Heliochromie 248 f. Cannissaro, Benzoesaure-Alkohol 510. Carlet, Fettsäure 429.

Carrière, Scheelit 837

Casaseca, über das Vorkommen von Jod in Wasser und Pflanzen der Havanna 329; Chlormagnesiumhydrat 339. Cauchy, über Ausgleichungsrechnung u. d. Methode der kleinsten Quadrate 1 f.

Cayley, Brennlinie durch Brechung an einem Kreise 159.

Césati, Mineralwasser von Saxon 714. Challis, Principien der Hydrodynamik 128; Anwendungen derselben 123.

Chancel, Propylalkohol 503. Chapman (E. J.), Mineralsystem 773;. Staurolith 794; Wolframbleierz 837;

Pseudomorphosen 859.

Chassaniol, Harnstoffgehalt des Harns und des Bluts beim gelben Fieber 605. Chatin, über das Vorkommen des Jods 830; Trinkwasser von Fully und Saillon im Wallis 715.

Chautard, linksdrehende Camphersäure 480; neue Bildungsweise des Toluidins 469.

Chenot, gefahrlose Bleiweiss-Fabrikation 786.

Chevallier, Darstellung von Glycerin

Chevreul, Capillaraffinität und Theorie der Färberei 768.

Chiozza, über die Constitution und Bildung der Aldehyde 395, der Acetone 896; wasserfreie Angelicasaure 481; Einwirkung des Kalihydrats auf Römisch - Camillenöl und Angelicasäure 482, auf Zimmtsäure 433; wasserfreie Nitrosimmtsäure 433; wasserfreie Capronsaure 440; vgl. bei Gerhardt. Church (A. H.), vgl. bei Northcote. Clair, Manometer 147.

Claivaz, Mineralwasser von Saxon 714. Clarke (C. H.) und Medlock (H.), Brunnenwasser von London 713.

Clausius, mechanische Theorie thermoëlectrischer Ströme 68; über das Princip der Erhaltung der lebendigen Krafte 103; aber das Vorhandensein von Dampfoläschen in der Atmosphäre und ihren Einfluss auf die Farbe derselben 204. 206.

Claussen, künstliche Darstellung salpeters. Salze 732; Sodafabrikation 732; Aufbewahrung von Kartoffeln t. a. 757.

Cloëz, von dem Chlorelayl and Bromelayi sich ableitende organische Basen

Cohen, Asche von Wickensamen 586. Combes, Anwendung der heißen Luft in Turbinen 65.

Cotenwinder, Prüfung der Knochenkohle 640.

Crahay, Magnete aus Guiseisen 246: Beleuchtung mittelst electrischen Lichtes 288.

Crookes, photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten 186; Photographic auf Wachspapier 242.

Crum (W.), wher Thonerde und ihre Verbindungen mit Essigsäuse u. a. 347.

Daguin, vgl. bei Rivot.

Damour, über große Diamanten 774; Diaspor 792; Andelasit 794; Oligoklas 808; Romeit 887; Castelnaudit 841; Diamantsand aus Bahia 930.

Dana, Vorkommen von Diamanten in Australien 774; Waschgold aus Canada 774; Isomorphismus von Wollastonit und Pyroxen 796; Algerit 823; Identität von Margarit und Emerylit 823; Chondrodit 884; Prosopit 859.

Daubrawa, Wasser des Goldbrünnels

bei Bistran 711.

Davy (E. W.), neue Bildungsweisen der Nitroprussidverbindungen 406; Etkennung der Salpetersäure 654; Nachweisung von Strychnin 686.

Debus, Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft 308 ff.; Oxylizariusäurė (Purpurin) 535.

Deicke, Eindrücke in Geschieben der Molasse-Formation 862,

Delesse, Otthokias 807; Sandkalk-Krystalle 847; über den Ursprung der Schwefelwasser 894: Granwacken der Vogesen 907.

Delffs, Darstellung von Alloxan 462; Laurin 565.

Dellisse, vgl. bei Riot.

Dellmann, Luftelectricität 264. 267.

Denman, vgl. bei Routledge.

Desains (P.), vgl. bei Provostaye. Despretz, electrisches Licht 287; Einwirkung starker Hitze auf Kohle und

Darstellung von krystallisirtem Kohlenstoff 319.

Dessaignes, über die Regeneration der Hippursäure 462; über die in den Schwämmen enthaltenen Säuren 562.

Deville (Ch. Sainte-Claire), Augit 796; Olivin 798; Oligoklas 808; Labrador 810; über den Ursprung der Schwefelwasser 894; vulkanische Gesteine von Teneriffa und Fogo 903.

Deville (H. Sainte-Claire), Analyse auf dem Mittelwege 636; Analyse des hydraulischen Kalks 663; Analyse des Messings 676; Lampe für sehr hohe Hitzgrade 704.

Dexter, Trennung von Thonerde und Chromoxyd 673.

Dick (A.), Hayesin 852.

Dieffenbach, Pseudomorphosen 859. Dienger, Methode d. kleinsten Qua-

drate 3. Dollfus (A.), salicylige Saure und Salicylsäure als Reagens auf Eisenoxyd

Donders, Verhalten der unsichtbaren Strahlen zu den Augenmedien 232.

Dove, jährliche Aenderungen des barometrischen Drucks 185: Absorption des polarisirten Lichts in den doppelbrechenden Krystallen und Unterscheidung der ein- und der zweiaxigen 194.

Doyère, Zusammensetzung verschiedener Milcharten 602.

Doyère und Poggiale, über den Albumingehalt der Milch 603.

Draper (J. W.), Bestimmung des Harnstoffs im Harn 702.

Drevermann, Krystallisation schwerlöslicher Verbindungen und Nachbildung von Mineralien 7.

Drian, Hygrometer 83.

Drobisch, akustische Untersuchungen über die wissenschaftliche Bestimmung der Temperatur 143; über die Wellenlängen und Oscillationszahlen der farbigen Strahlen im Spectrum 178.

Dub, über die Anziehung der Electromagnete 246.

Dubois-Reymond (P.), über Blutanalyse 703; vgl. bei Fick (A.).

Dünhaupt, Zinnjodür 369.

Dufau (A.), Verbindungen des Cyans mit Kupfer 402.

Dufour, Luftspiegelung 210.

Dufrénoy, Jodsilber 854.

Dumoncel, vgl. du Moncel.

Dumont, über Entfärbung von Melasse 753.

Durocher, über die Absorption des Wassers durch Mineralien 886; über den Ursprung der Schwefelquellen der Pyrenäen 894.

Easter, Phosphortitan 352.

Ebermayer, über die Löslichkeit des phosphors. Magnesia-Ammoniaks 339. Eck, Anwendung des Actzkalks beim Eisenschmelzen 720.

Edlund, Einwirkung des Magnetismus auf einen durch comprimirtes Glas gehenden geradelinig-polarisirten Lichtstrahl 257.

Eissfeldt, schwefels. Quecksilberoxyd 379.

Emsmann, über Hagenow's Patent-Dicatopter 213.

Engelhardt (Fr.), photographische Platten 236.

Enz, Darstellung von Nitroprussidkalium 406; Wurzelrinde des rothen Johannisbeerstrauchs 563.

Erdmann (A.), Pleonast 794; Olivin 798; Polyargit 825.

Eriksson, Anwendung erwärmter Luft in Maschinen 53 ff.

Erler, Apparat zur Erläuterung der Axendrehung der Erde 129; über die Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit

Erman (A.), über Höhenmessung mit dem Barometer 131.

Escher von der Linth, Dolomits des Vorarlbergs 922.

Faget, Caproylalkohol 504.

Fairbairn, Zunahme der Festigkeit des Gusseisens bei Darstellung mit gereinigten Coaks 720.

Faifst, Messing 726; Britanniametall 731; Emailfarben und Glasuren 741.

Faltin, Campher aus Sassafrasöl 517. Faraday, magnetisches und diamagnetisches Verhalten verschiedener Körper 254.

Fauré, über die Wasser der Landes in der Gironde 718.

Favre (P. A.), Wärmeentwickelung bei chemischen Processen 22, in Stromleitern und bei der Electrolyse 35. 285; Schweis 607.

Favre (P. A.) und Silbermann, Würmeentwickelung beim chemischen Process 10; spec. Wärme und latente Dampfwärme mehrerer Körper 77.

Fehling, Umwandlung des Eisenoxydhydrats beim Aufbewahren 370; Fuselöl von Weingeist aus Runkelrübenmelasse 441; Bestimmung des Gerbstoffgehalts in Gerbematerialien 683; über die Prüfung fetter Oele mittelst Schwefelsäure 688; Wasser des Bopserbrunnens bei Stuttgart 710.

Felici, Induction durch Entladung der Flaschenbatterie 293.

Fellenberg, vgl. bei Rivier. Ferguson (W.), Wasserabsorption durch Melasse 753.

Ferstl, Mineralwasser von Luhatschowitz 712; Torf von St. Wolfgang in Oberösterreich 760; Alpenkalk von St. Wolfgang in Oberösterreich 923.

Fessel, Rotationsmaschine 109. Fick (A.) und P. Dubois-Reymond, über den unempfindlichen Fleck des Auges 231.

Fick (L.), Veränderungen im Auge bei der Anpassung 217.

Filhol, Borsäure in Mineralwassern, Gesteinen u. a. 320; vgl. bei Joly.

Fizeau, über electrische Inductionsmaschinen 300.

Flajolot, über die Trennung einiger Metalloxyde 678.

Flandin, über die Aufsuchung orga-nischer Gifte 687.

Fliedner, über Zerstreuungsbilder im Auge und die Theorie des Sehens 218. Florimond, Magnete aus Guseisen 246. Forbes (D.), Bestimmung des Kupfers und Nickels 677.

Forster und Whitney, Gemenge von Eisenglanz und Magneteisen 788; Oligoklas 808; Pechstein vom Obersee 898. Foucault, Apparat zur Mischung prismatischer Farben 213; über das electrolytische Gesetz 281.

Fournet (J.), Oolithstructur 882; Stalactitenbildung 846. 883.

Franchot, über die Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft 59 f. 62. Frankland, Schieferthon aus einem Steinkohlenflötz 912.

Frankland und W. J. Ward, Apparat zum Messen von Gasen und zu Gasanalysen 703.

Franz (R.), vgl. bei Wiedemann (G.). Freitag, Arsenikkies 779.

Fremy, über mehrere Schwefelmetalle 326; Kieselerdehydrate 350; Feuerstein, Hyalith, Opal 790; über den Ursprung der Schwefelwasser 895.

Fresenius, über die scheinbare Flüchtigkeit der Phosphorsäure beim Verdampfen in saurer Lösung und die Einwirkung der Salzsäure auf phosphors. Natron 322; Schwefelwasserstoff-Apparat 704; Mineralwasser von Krankenheil 709; Verhütung von Kesselsteinen 734; Marmor von Villmar in Nassau 920.

Fritzsche, Untersuchungen über die Harmala-Alkaloïde 478. Frölich, Salit 796.

Fyfe (A.), über die Anwendung des Hydrocarbon-Processes auf die Leuchtgasbereitung aus Boghead-Kohle 765.

Gale, Manganalaun 845.

Galy-Cazalat, über Eriksson's calorische Maschine 61.

Garnier (Ch.), Beziehungen zwischen der spec. Wärme und dem Atomgewicht 77.

Garot, äpfels. Kalk in Eschenblättern

Garrett, Bronzit 797; Kämmererit 834; Bitterspath 847; Nickelsmaragd 850.

Gaugain, Condensator 261; Tangentenboussole 268; über die durch Reibung zweier Metallplatten entwickelten electrischen Ströme 291; electrisches Verhalten des erhitzten Glases bei Berührung mit Metallen 292.

Gaultier de Claubry, Auffindung von Arsen in organischen Substanzen

Gautier, Schwefelsäurefabrikation 732. Gellhorn, Analyse von Zinkerzen 675; Galmei 849; Pseudomorphosen von Weissbleierz nach Hornblei 858.

Gentele, Verhalten des Chromoxyds zu anderen Oxyden in der Hitze und

- Darstellung schwarzer Farben Porcellan 740.
- Genth, krystallinisches Kobaltoxydul 372; neues Metall in Platinerz aus Californien 389; Platinerz aus Californien 775; Tetradymit 777; fahlerzartiges Mineral 785; Apophyllit 816; Owenit 833; Kämmererit (Rhodophyllit) 834.
- Gerhardt, über die Constitution der Amide 466.
- Gerhardt und Chiozza, über die Constitution der mehrbasischen Säuren 392; Untersuchungen über die Amide
- Gerland, über Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure 456.
- Gibbs, Kakodyl der Valeriansäure 439; Umwandlung der Chloralkalimetalle in salpeters. Salze 662.
- Gilbert (J. H.), vgl. bei Lawes.
- Girard (A.), Einwirkung des Ammoniaks auf arsenigs. Metallsalze 360; Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Pikrinsäure 459.
- Girardin, über albuminhaltige Milch 603; Zusammensetzung alter Menschenknochen 614; Zusammensetzung alter Bronzen, Munzen u. a. 725. 731. 732, antiker Gläser, Thonwaaren, Mörtel und Mauerfarben 740; Guano 748.
- Gladstone (J. H.), über Regelmässigkeiten in den Atomgewichten der Elemente 312; schwefels. Kali-Natron 337; Einwirkung des Zuckers auf Eisen 537; freiwillige Zersetzung des Xyloïdins 550.
- Gmelin (Ch.) Basalt von Sinsheim 903. Gobley, Funffach-Schwefelkalium 336. Göppert, über den Bernstein 912.
- Gölsmann, Arachinsaure 442; Cantharidenfett 449.
- Göttl, Mineralwasser von Carlsbad 711. Gore (G.), über Wärmeleitung in Me-tallen 85; Regulator für den galvanischen Strom 270.
- Gorgeu, über die Färbung der Manganoxydulsalze 358.
- Gorup-Besanez, Kreosot 542; Bestandtheile der Flüssigkeit der Thymusdrüse 608.
- Gottlieb, Prüfung der Milch, Butter, des Wachses u. a. 690.
- Goumoens, vgl. bei Leconte. Grailich, Bewegung des Lichtes in optisch - einaxigen Zwillingskrystallen

- 183; Bestimmung des Winkels der optischen Axen bei mehreren zweiaxigen Substanzen 189; Bestimmung der Zwillingsbildung prismatischer Krystalle mittelst des polarisirten Lichtes 813; über den 1- und 2axigen Glimmer 813.
- Grafsmann, Theorie der Farbenmischung 176.
- Greene, Zusammensetzung fossiler Knochen 614.
- Greenshields, Sodafabrikation 733.
- Gregory, über ammoniakalische Kobaltverbindungen 372; eigenthümliches benzoës. Kali 431; freiwillige Umsetzung des Alloxans 462.
- Grey, farbige Kreise in Wolken 211.

  Grohé, Bestandtheile des Froschsieisches
  - van Groningen, Wasser des Bopserbrunnens bei Stuttgart 710.
  - Groshans, über Ausdehnung, Siedepunkte und spec. Volume von Flüssigkeiten 75.
  - Gros-Renaud, Einwirkung des Natrons auf die Verbindungen des Indigos mit Schwefelsäure und Anwendungen für die Färberei 769.
  - Grove, electrothermische Zersetzungen durch Inductionsströme 283.
  - Gräel, electromagnetische Maschine 248. Grüneberg, Vorkommen von Jod und Brom in Chilisalpeter 337; Darstellung von Schwefelbaryum 338; Reinigung der Zinklösungen von Eisen 366; Darstellung von Pyrogallussäure 485, von Valeriansäure 439; Centrifugalapparat zum Abscheiden von Niederschlägen 704.
- Gümbel, über Achatstructur 882.
- Guignet, über die Bunsen'sche Batterie 271.
- Guillot, milchartige Secretion bei Neugebornen 605.
- Hädenkamp, Bewegungen eines Pendels auf der rotirenden Erde 129; über Veränderungen der Rotationsaxe der Erde durch Veränderungen auf der Erdoberfläche 130.
- Häffely, Färben mit Purpurschwefelsäure 769.
- Haidinger, optische Eigenschaften des schwefels, Jodchinins (Herapathits) 198; Polychroïsmus des hexagonalen schwefels. Eisenoxyd-Kalis (Mausit's)

199, des Murexids 199; Lindackerit 838; Voglit 849; Pseudomorphosen von Magneteisen nach Glimmer 854; andere Pseudomorphosen 859; Palaeokrystalle und Kernkrystalle 861.

Halleur, Photographie auf lithogra-

phischem Stein 241.

Hankel, Messung der atmosphärischen Electricität 265.

Hansen (K.), Einwirkung des Tellurs auf den lebenden Organismus 363.

Hardie, Pseudoscop 224.

Harting, über den Boden unter Amsterdam 890.

Hassall, Vorkommen von Indigo in krankhaftem Harn 606.

Hassler (F. R.), Ausdehnung des Wassers 75.

Hauer (C. v.), Trennung der Magnesia von den Alkalien 663; Darstellung von Uranoxydoxydul aus Uranpecherz 740; österreichische Braunkohlen 760, Steinkohlen 760; Schwefelarsen in Braunkohlen 760. 783; Arsenikkies 779; Berthierit 784; Opal 790; Hydrargillit 791; Uranpecherz (Schweruranerz) 793 f.; Idokras (Heteromerit) 799; Oligoklas 808; Chloritglimmer 812; Bol 814; Severit (Lenzin) 814; Melinit 815; Chalilit 826; Strakonitzit 828; Delanovit 829; Chrysotil (Baltimorit) 830; Bergholz 831; Cölestin 842; Schwerspath (Allomorphit) 843; Glauberit 844; Polyhalit 844; Alstonit 846; Ankerit 847; Magnesit 848; Liebenerit 857; Lava des Aetna 905; dolomitischer Kalkstein von Krumau in Böhmen 924; Conglomerat im Dachsteinkalk 924.

Hauer (R. v.), Mineralwasser von Roggendorff 712.

Hauff (J.), milchartige Secretion bei Neugebornen 605.

Hauff und Walter, Gehirn 614.

 Haughton, über die Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes 158.
 Hausmann (J. F. L.), Pseudomorpho-

sen von Brauneisenstein nach Malakolith 855; dolomitische Gesteine vom Hainberg bei Göttingen 925.

Hausmann (8.), Verbindungen des Eisenoxyds mit Salpetersäure 371; vgl.

bei Löwenthal (J.).

II awranek, Zusammensetzung alter Bronsen 725; Mergel und Hippuritenkalk aus der Gosau 929. Heeren, Gas-Gebläselampe 704. Heffter und Joy, Phonolith von Kostenblatt in Böhmen 900.

Hegelmaier, Gedächtnis für Linearanschauungen 223.

Heidepriem und Poselger, Mineralwasser von Saxon 714.

Heidingsfeld, Nickelarsenikglanz 779; Nuttalit 801; Calstronbaryt 843.

Heilmann, zur Photographie 236.

Heintz, Zusammensetzung des Rindstalges 445; über die Butter 447.

Helleday, Mineralwasser von Fahlun 718.

Helmholtz, Veränderungen im Auge bei der Anpassung 216; über die Vertheilung electrischer Ströme in körperlichen Leitern 305.

Hempel; Anwendung der Oxalsäure in der volumetrischen Analyse 627. Hendricks, über den Ausfluß von

Gasen 126.

Hennig, Kinogerbstoff 434.

Henry (O.), Nachweisung von Kobalt und Nickel in Mineralwassern 674; Mineralwasser von Neyrac 717.

Henry (O.) d. j., Alkaloïdgehalt verschiedener Chinarinden 563.

Herapath (Th. J.), Schwefelcyankaliumgehalt des Speichels 607; Bestimmung kleiner Mengen Jod 647; Bestimmung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff 681; Thonerde in Steinkohlenasche 760.

Herapath (W. B.), Darstellung großer Krystalle von schwefels. Jodchinin 197; Nachweisung von Chinin und Chini-

din in Harn 686.

Hermann (M.), über den Bromkohlenwasserstoff aus der Mutterlauge der Schönebecker Saline 331.

Hermann (R.), Isomorphismus der Basen RO und R,O, 772.

Heusser (J. C.), über die Winkel der optischen Axen bei Arragonit und Schwerspath 191; krystallographische Untersuchung der Citronsäure und citrons. Salze 412.

Heydloff und Bilz, Zusammensetzung verschiedener Biere 758.

Higgin (J.), zinnoxyd- und thonerdehaltiges Beizmittel 768.

Hiller, über eigenthümliche Metallreductionen auf nassem Wege 334.

Hinterberger, Seide 615.

Hirzel, Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniakverbindungen 877; über Chlorquecksilber-Salmiak und einen neuen weißen Präcipitat 381; Erkennung der Schwefelsäure in Vergiftungsfällen 644; Nachweisung der Molybdänsäure 671.

Hittorf, über die Wanderung der Bestandtheile während der Electrolyse einer Verbindung 279.

Hochstetter (F.), Kalkspath 847; Grünsteine der Karpathen 897.

Hodges, Gasentwickelung bei dem Rösten des Flachses 767.

Hoffmann (F.), Bleiweis 737.

Hoffmann (R.), Verhalten des Leucins unda des Tyrosins zu salpeters. Quecksilberoxyd 587.

Hofmann (A. W.), Apparat zu organischen Analysen mit Gasheizung 704.
How, Einwirkung von Jodäthyl, Jodmethyl u. a. auf Morphin und Codeïn 476.

Hübener, Harnstein 607.

Hugi, Ocker des Mineralwassers von Pyrmont 710.

Hunt (R.), chemische Wirkungen des Lichtes 233.

Hunt (T. S.), über Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform 10; Vorkommen von Platin in Canada 775; Serpentin 832; Sphen 837; Dysyntribitgesteine 906; Parophit 906.

Jacquelain, Fabrikation von chroms.
Kali 735; Darstellung von Wasserstoffgas zu technischen Zwecken 765.
Jaffé, über die angebliche Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure innerhalb des thierischen Organismus

Jamin und Bertrand, Verdichtung von Gasen an starren Körpern 123.

Jaspar, Beleuchtung mittelst electrischen Lichts 288.

Jassoy, Aether anaestheticus 500.

Jean, vgl. bei Barruel.

Jenzsch, Weissigit 803; Magnesit 847; Amygdalophyr von Weissig 897.

Johnson (J. R.), Krappfärben mittelst Proteinsubstanzen 769.

Johnston (J. T.), Cocablatter 565; über die s. g. faule Erde 893; über die Absätze löslicher Kieselerde in der Kalkformation 896; Dolomit als Ablagerung einer Quelle bei Neesham 929.

Joly und Filhol, Analyse abnormer Frauenmilch und Hundemilch 604.

Jones (Bence), Auflösung von Harnsteinen in Salzlösungen durch den electrischen Strom 607.

Jones (?), australischer Guano 748.

Jordan (H.), krystallisirtes Zinkoxyd 866.

Joule, über die mechanischen Wirkungen chemischer Kräfte 47; spee. Wärme der Luft 79.

Joule und Thomson (W.), Wärmewirkungen beim Ausströmen von Gasen 52.

Joy (C. A.), Selenäthyl 497; Polybasit 786; Apatit 841; Polyhalit 844; Breunnerit 848; Meteoreisen von Cosby's Creek in Tennessee 935; vgl. bei Heffter.

Jullien, Darstellung von Stahl und Stabeisen 723.

Junot, über die Reduction verschiedener Metalle durch Electrolyse 335.

Kämtz, Berechnungen über den Erdmagnetismus 252.

Karmarsch, weißes Zapfenlagermetall 731.

Karsted, Speiskobalt 777.

Karsten (E. J. B.), Darstellung von Gufsstahl 723; Scheidung des Silbers vom Blei mittelst Zink 728; Meteormassen von Wolfsmühle bei Thorn 931.

Kawalier, Untersuchung der Pinus sylvestris 570.

Kekulé, vgl. bei Planta.

Kelaart, über die Lateritformation 898. Kenngott, Diamant als Einschluss in Diamant 774; Goldkrystalle von Vöröspaták 775; Tellursilber 776; Antimonsilber 777; Arseniksilber 777; Arsenikkies (Danaït) 778; Verwachsung von Schwefelkies und Speerkies 780; sp. Gew. des Schwefelkieses 780; Zinkenit 784; Berthierit 785; Rothgültigerz 786; Kupferblüthe und Rothkupfererz 786; Quarz 789; Beckit 789; Senarmontit 789; Felsöbanyt 791; Diaspor 792; Nadeleisenstein 792; Bamlit 795; Aegyrin 797; Einschlüsse in Dichroït 799, in Sonnenstein 809; Glimmer 812; Natrolith (Brevicit) 820; Chalilit 825; Delanovit

829; Berthierin 829; Baralit 829; Bergholz 831; Cancrinit 836; neues wasserhaltiges Silicat und Phosphat 836; Kryptolith 840; s. g. Triplit von Norwich 840; Krystallform des phosphors. Bleioxyds 841; Sulphatocarbonate of Barytes 843; Brongniartin (Glauberit) 843; Gyps 844; Polyhalit 844; Alstonit (Bicalcareo - Carbonate of Barytes) 846; Kalkspath und Arragonit 846; Flufsspath 853; Crucilit 855; Liebenerit und Giesekit 857.

Kerl, oberharzer Hüttenschlacken 721; Gold aus Australien 774; Zinkenit 784; Fahlerz 785; Sprödglaserz 786; Stilbit (Desmin) 817; Baryt-Harmotom 821; Datolith 835.

Kerl und Wimmer, Treibmergel 729. Kersting, Jodbestimmung 647; verbesserte Burette 703.

Kestner, über den Ursprung der Traubensäure 422.

Keysser (P.), Owenit 833.

Kingsley, Photographie mitidem Kalklicht - Mikroscop 242.

Kirchhoff, Gleichungen des Gleichgewichts eines elastischen Körpers 117.

Kjerulf, Atomgewicht des Čers 340; bronsitartiges Mineral 797; Olivin 799; Cerit 815; quarzführender Trachyt von Island 870; Thonschiefer von Klausthal 909.

Klauer, Speiskobalt 777.

Klett, Wasser des Bopserbrunnens bei Stuttgart 710.

Kletzinsky, Nachweisung des Chinins 685.

Klobach, Vorkommen von Jod in Torfasche 329.

Knochenhauer, über die inducirte Ladung der Nebenbatterie 294; über das Tönen der Nebenbatterie 294.

Knop (A.), über die Krystallisation des salpeters. Bleioxyds 369; endogene Pseudomorphosen 860.

Knop (W.), Verhalten von Wasserpflanzen zu Gasen 558.

Knorr, Tastengyrotrop 304.

Kobell, Sismondin 827; Chloritoïd 828; Pyromelin 845.

Köhler (F.), selenigs. und selens. Quecksilbersalze 379; Onofrit 842.

Kölliker und H. Müller, über die lichtempfindenden Theile der Netzhaut 225. Kohlrausch, Condensator 262; Sinus-Electrometer 262; über die Stellung der Metalle in der electrischen Spannungsreihe 267.

Kokscharow, Rutil 787; Anatas 788; Eisenglanz 788; Ilmenit 789; Korund 789; Cancrinit 836; Skorodit 838; Fischerit 839; Bleivitriol 842.

Kolbe, Constitution der Salicylsäure

Koosen, über Wärmewirkungen bei Volumveränderungen n. a. von Gasen 37; zur Theorie der electromagnetischen Maschine 249; zur Theorie der Saxton'schen Maschine 303; über die electromagnetische Wirkung electrischer Ströme von sehr kurzer Dauer 304.

Kotschubey, Leadhillit 845.

Kremers, über das Verhältniss zwischen Wassergehalt und Constitution der Salze 317.

Krieger, volumetrische Bestimmung der Manganverbindungen 626.

Krocker, Analysen von Bodenarten und Drainwassern 741.

Krupski, Anwendung der untergährigen Hefe in den Brennereien 758.

Kühn (H.), über die Löslichkeit der Kieselerde in Wasser 351.

Kühn (O. B.), Ferro - und Ferridcyanverbindungen des Silbers 405.

Kuhn (C.), über die fixen Linien im Spectrum des Sonnenlichts 167.

Kupffer, Elasticität der Metalle 117. 121.

Kurrer, s. g. chinesische Gelbbeeren (Natalkörner) 535; s. g. chinesische Gelbschoten 536; Anwendung der Molybdänsäure in der Färberei 770.

Laborde, über Electricitätserregung durch Bewegung 259.

Lallemand (A.), Thymianöl 517.

Lamé, über das Elasticitätsgleichgewicht sphärischer Hüllen 116.

Lamont, Galvanometer 267.

Lamy, Phycit 556.

Landerer, Capsicin 555; griechische und türkische Mineralquellen 719.

Landolt, Untersuchungen über die Arsenäthyle 487; Dolomite des Vorarlbergs 922.

Langberg, über eine Interferenserscheinung bei einaxigen Krystallen im geradelinig polarisirten Licht 184. Langlois, über die kohlens. Salze von Chinin und Cinchonin 475.

Langsdorf (W.), das Silber als Einheit für die Messung des electrischen Leitungswiderstandes 275.

Lassaigne, Chylus 607; Zusammensetzung von ungesalzenem und gesalzenem Schweinefleisch und Speck 751.

Laurent, über die Zusammensetzung der Farbstoffe u. a. Substanzen aus der Krappwurzel 526.

Lavalle, über Krystallbildung 8.

Lawes (J. B.) und Gilbert (J. H.), über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Futters und der Respiration und Ernährung von Thieren 759.

Lecanu, borsäurehaltiges Naturproduct 852.

Leconte, Bestimmung der Phosphorsäure 642.

Leconte (Ch.) und Goumoens, über die eiweißartigen Substanzen 587.

Lefort (J.), Einwirkung von Chlor und Brom auf Fette und fette Säuren 451.

Lehmann (C. G.), krystallisirte organische Verbindung aus Blut 594 ff. Lehmann (J.), über den Kassee in

chemisch-physiologischer Hinsicht 751. Lemercier, Lerebours und Barreswil, Photographie auf lithographischem Stein 241.

Lemoine, über die Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft 60. 62. Leonhard (K. C. v.), künstlicher Augit 796.

Lerebours, vgl. bei Lemercier.

Leroux, über die Bunsen'sche Batterie 271; thermoelectrische Ströme zwischen Glas und Platin 292.

Levol, Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors durch Titriren 644; über die Zusammensetzung der Legirungen von Gold und Silber, Gold und Kupfer, Silber und Blei 730.

Leymerie, Mineralsystem 773.

Liais, über die Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft 60; über die Temperatur des Himmelsraums 95.

Liebe, über den Zechstein des Orla-Thales 920.

Liebig, Darstellung von Ferrocyanwasserstoffsäure 405; Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd u. a. 588; Kynurensäure 606; Trennung von Nickel und Kobalt 675; Bestimmung des Chlornatriums und des Harnstoffs 690; Thierschit 862.

Liesching, Prüfung des rothen Blutlaugensalzes 681.

Limberger, Einwirkung der Kälte auf Eisenoxydhydrat 370.

Limouzin-Lamothe, Mineralwasser von Andabre, Prugnes und Cayla 716.

Limpricht, Verbindungen des Allantons mit Metalloxyden 591; Einfluß des im Harn enthaltenen Allantons auf die Harnstoffbestimmung 692; Epistilbit und Parastilbit 818.

Limpricht und Uslar, Bildung des Stickstoffbenzoyls aus Hippursäure 463.

Lindacker, Voltzin 786; Lindackerit 838; Lavendulan 839; Voglit u. a. Uranmineralien 849.

Lintner, über gerbs. und galluss. Chinin 475.

Lion, Einflus einer Sonnenfinsterniss auf die Schwingungen einer Magnetnadel 253.

Lipold, Dolomite der Salzburger Alpen 923.

Lipowitz, Erkennung des Phosphors in Vergiftungsfällen 641.

Lissignol, über die calorische Maschine 57.

Löwe (A.), Darstellung des Tellurs aus den Siebenbürger Golderzen 363.

Löwe (J.), Darstellung reiner Schwefelsäure 324; Bildung von Schwefelcyankalium auf nassem Wege 407.

Loewel, über cubischen Alaun 349.

Löwenthal (J.), Reagens auf reducirende Körper 640; Trennung des Zinns von anderen Metallen 671; Nachweisung von Blei in Schwefelsäure 680.

Löwenthal (J.) und S. Hausmann, oxals. Salze 407; Asche verschiedener Gummi-Arten 586.

Löwig, Bemerkungen zur Geschichte der aus Alkoholradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen 482; Methplumbäthyl 484; Stibäthylverbindungen 496.

Lohmeyer, über das Vorkommen von Jod in der Luft 329.

Loir (A.), Methyläthercamphersäure 481; Verbindungen von Schwefeläthyl und Schwefelmethyl mit Chlormetallen 498. Luca, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 641; Nachweisung und Bestimmung des Jods 646.

Lyell, Steinkohlenbildung 910. Lyte (M.), Meeressonde 131.

Macadam, über das Vorkommen des Jods in Regenwasser, Luft u. a. 329.

Macé, Krystallisation schwerlöslicher

Verbindungen 7. agnus, Verdichtung der Gase an starren Körpern 125; über das Ent-Magnus, stehen von Theer aus ölbildendem Gase 525; Apparat für organische Analysen mit Gasheizung 704.

Maier (P. F.), vulkanische Asche des Gunung Guntur auf Java 905.

Maillard, über die magischen Spiegel der Chinesen 155.

Malaguti, über die Einwirkung von Kohlensäure und Borsäure auf Lackmustinctur 320.

Malaguti und Sarzeau, Auffindung von Arsen in organischen Substanzen

Mallet (J. W.), Kieselabsatz der heißen Quellen von Taupo auf Neu-Seeland 719; Granat 800; Euklas 800; Beryll 800; Killinit 805; Atakamit 854.

Mann, Darstellung der Collodionwolle 547.

Marcel de Serres, Versteinerungsprocess 884.

Marcet (F.), über die Verdunstung des Wassers 82.

Marchand (E.), Unterscheidung verschiedener fetter Oele 689; Ammoniakgehalt natürlich vorkommender Wasser 707; Veränderungen des Wassers beim Stehen und der darin absorbirten Luft 708.

von der Marck, über Schwimmsteine und Feuersteine 926 ff.; Analyse der Septarien aus dem Mergel von Hamm 929.

Marignac, über den Schmelzpunkt und das Sieden der Schwefelsäure und ihrer Hydrate 324; über das Didym und seine Verbindungen 340.

Marquis, über verfälschten Cichorienkaffee 752.

Marsson, Essigäther 501.

Martens, Electrolyse organisch-saurer Salze 407.

Martin (A.), Photographic auf Stahl 240.

Martin (?), über den Jodgehalt von Regenwasser 330; Bestimmung der Salpetersäure 655; Regenwasser 708.

Martius, s. g. chinesische Gelbbeeren (Waifa) 535.

Masson (A.), über die Bewegung der Luft in Blasinstrumenten 138; electrothermische Zersetzungen durch Inductionsströme 284; über die Wärmeerscheinungen in Drähten, durch welche entgegengesetzte electrische Ströme gehen 286; electrisches Licht im leeren Raume 287.

Mathis, Photographie auf Collodion 235.

Matteucci, diamagnetische und magnetische Versuche 255 ff.; Vertheilung der electrischen Ströme in Arago's rotirender Scheibe 304; Rotationsmagnetismus in krystallisirtem Wismuth u. a. 304.

Mauve, Analyse von Eisenerzen 672. Mayall, Photographie 236.

Medlock (H.), vgl. bei Clarke (C. H.). Meidinger, über voltametrische Messungen 282.

Melloni, über die Diathermasie des Steinsalzes 101 f.; über den Magnetismus der Felsarten 253. 864.

Mercklin, fossiles Holz und Bernstein in Braunkohle aus Kamtschatka 884. Merkel, Phosphormangan 359.

Metzger (E.), Rohschlacke vom Eisenfrischen 721.

Meurin, Mohn 565.

Meyer (H.), über die sphärische Abweichung des menschlichen Auges 221; Erscheinungen beim Sehen mit halbgeschlossenen Augenliedern 223.

Michaelis, Läuterung des Runkel-rübensaftes 753.

Michal, über Interpolation 3.

Michéa und Reynoso, Zucker im Harn Epileptischer 606.

Mohr (F.), Aufbewahrung kohlensäurefreier Alkalien 336; über die Darstellung von Aetzbaryt 338; Verbesserungen im Titrirverfahren 617: Glasblaselampe mit erhitzter Luft 704; Schwefelwasserstoff-Apparat 704.

du Moncel, electrischer Anemograph und Anemoscop 136; über magnetische und electromagnetische Wirkungen 246: galvanische Batterie 271; Commutator ã0**4**⊾

Morfit, Darstellung von Glycerin 451. Morfit (C.) und Booth (J.), Analyse von Gusseisen 673.

Morin (A. in Paris), über den Widerstand von Baumaterialien 112.

Morin (A. in Genf), über Endosmose 5. Morin (P.), Mineralwasser von Saxon

Moschnin, über die Einwirkung des Kalis auf Ricinusöl und den Capryl-

alkohol 505.

Moser (J.), Asche von Kartoffelknollen
580.

Moser (L.), über Aenderungen in der Brechbarkeit des Lichts 171.

Mosler (F.), über die Ausscheidung von Phosphorsäure im Harn 605.

Mouriès, über die ernährenden Eigenschaften der Kleie 757.

Müller (A.), vanadinhaltiges Bohnerz 358. 793; Roheisen und Frischschlacke von vanadinhaltigem Eisenstein 720.

Müller (Alex.), Darstellung des sauren äpfels. Kalks aus Vogelbeersaft 409; flüchtiges Oel der Pichurimbohnen 514; Colorimeter 703; Vorlage zum Auffangen flüchtiger Oele 704.

Müller (H.), über die Alaunerze der Tertiärformation 733.

Müller (H.), vgl. bei Kölliker.

Müller (Hugo), Darstellung des Lithions aus Triphyllin 337; über die Palladamine 382; Nontronit 815.

Mulder (L.), über die Bestimmung der Aequivalentgewichte von Metallen 311.

Netwald, Mineralwasser von Hall bei Kremsmünster 710 f.

Neubauer, Bestimmung des Harnstoffs im Harn 702.

Newton (A. V.), Verhütung von Kesselsteinen 735.

Newton (W. E.), Sodafabrikation 732. Nicklès, über Dimorphismus und Polymorphismus 9; über Electromagnete 248; durch Electromagnetismus bewirkte Adhärenz 248; Passivität des Nickels und des Kobalts 273; Darstellung von Aetzbaryt im Großen 338; Durchdringbarkeit von Metallen für Quecksilber 376; über die Zuckerfabrikation mittelst Baryt 753.

Nièpee de Saint-Victor, photographischer Stahlstich 238 f.; durch Joddämpfe erzeugte Bilder 245. Nöggerath, Eindrücke in den Geschieben der Molasse-Formation 882.

Northcote (A. B.), Gold aus Australien 774.

Northcote (A. B.) und Church (A. H.), Bestimmung der Phosphorsäure 672; Verhalten des Chromoxyds zu Kali bei Gegenwart anderer Oxyde 673.

Norton (W.), über die calorische Maschine 58 f.

Oberdörffer, Nachweisung von Alkohol in ätherischen Oelen 688.

Ohm (G. S.), über eine Interferenzerscheinung bei einaxigen Krystallen in geradelinig-polarisirtem Licht 184. Opelt, Theorie der Musik 144.

Oppermann, Bestimmung des Eisenoxyduls 672; Mineralwasser von Sulsbach 717.

Orth u. Stanek, Asche verschiedener Bromus-Arten 585.

Osann (B.), Zinkblende 779.

Osann (G.), neue Beobachtungen über das Neeff sche Lichtphänomen 285; Ozonometer 315; eigenthümliche Modification des Wasserstoffs 316.

Overbeck, Nachweisung des Jods 646.

Palagi, Electricitätserregung durch Bewegung 258 f.

Parkes (A.), Ausziehen des Golds und Silbers aus Erzen und Scheidung des Goldes vom Blei mittelst Zink 726. Partsch. Meteorsteinfall bei Mezö-

Partsch, Meteorsteinfall bei Mező-Madaras 934.

Pasteur, über die s. g. Paracitronsäure 409; über Zusammensetzung, Krystallform und optische Eigenschaften des sauren äpfels. Kalks 410, des sauren äpfels. Ammoniaks 411, des Malamids 411, verschiedener weins. Salze 415, des Tartramids und der Tartraminsäure 416, von Salzen u. a. Verbindungen der rechts- und der linksdrehenden Weinsäure 417 ff.; über den Ursprung der Traubensäure 422; künstliche Darstellung der Traubensäure 422; optisch - unwirksame Weinsäure 423; Untersuchungen über die Chinabasen 472 f.; Krystallform des salzs. Papaverins 476, des valerians. Morphins 476.

Patera, Fabrikation von Urangelb 740. Pauli (A.), Pyrogallussäure in rohem Holzessig 435.

- Payen, über Conserviren des Stickstoffgehalts des Düngers durch erdige Substanzen (erdige Streu) 743 ff.; über Carville's Backofen 756; über Jobard's Gasbrenner 766.
- Péan de Saint-Gilles, schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls 372. Pearson (J.), Sandkalk-Krystalle 847. Pemberton, Chloroform 500.
- Penot, Prüfung des Chlorkalks 644. Person, über das Foucault'sche Gy-
- roscop 129.

  Personne, Zersetzung der Citronsäure durch Gährung 414.
- Petrina, über die wechselseitigen Anziehungen der Windungen einer galvanischen Spirale 293; über electrische Telegraphie 305.
- Pettitt, künstlicher Guano 748.
- Petzholdt, über die Löslichkeit der Kieselerde in zuckerhaltigem Wasser 351.
- Petzval, über den Einflus der Bewegung von Schall- und Lichtquellen auf Tonhöhe und Farbe 143.
- Phillips (R.), über die Existenz von Wasserbläschen in der Atmosphäre 205. Phillips (?), Berechnung der Expansion in Dampfmaschinen 83; über den Stofs fester Körper 121.
- Pierre (J.), Ammoniakgehalt der Luft 833.
- Pignant, Mineralwasser von Saxon 714. Plana, über die Gestalt der Erde und das Gleichgewicht eines flüssigen Ellipsoïds 129.
- Planta und Kekulé, Einwirkung des Jodithyls auf Nicotin 470; Gallensteine 616; Mineralwasser von Serneus 718; Kalksteine von Zizers in Graubünden 923.
- Plateau, über einzelne Gegenstände der Farbentheorie 176.
- Plaut, Photographie 236.
- Plessy (E. M.) und J. Schlumberger, Löslichkeit der Schießbaumwolle in Holzgeist 549.
- Plücker, über Fessel's Rotationsmaschine 109.
- Poggendorff, über Fessel's Rotationsmaschine 110; Abänderung der Atwood'schen Fallmaschine 111.
- Poggiale, Mineralwasser von Orezza 716; Wasser der Casernen und Forts in und bei Paris 718; Mineralwasser von Viterbo 718; über das Commiss-

- brod verschiedener Länder 756; Zusammensetzung und Nahrungswerth der Kleie 756; vgl. bei Doyère.
- Pohl, Vergleichung von Mikroscopen 214; über die Zusammensetzung einiger Fette und fetten Säuren 450; Saccharometrie 537.
- Pohl und Schabus, Correction der Barometerstände für die Capillardepression 3.
- Poinsot, Theorie rollender Kreiskegel 109.
- Pollak, österreichische Braunkohlen 760. Poncelet, Anwendung der heißen Luft in Turbinen 65.
- Poppe (A.), über die calorische Maschine 58; über das electromagnetische Chronoscop 108; Interferenzoscop 213.
- Poselger, vgl. bei Heidepriem. Potter, über die Wärmeentwickelung bei Gasverdichtung 67.
- Powell, über Brougham's Untersuchungen über Beugung des Lichts 153.
- Power, über die gegenseitige Einwirkung von Lichtstrahlen und materiellen Substanzen 176.
- Pratt, Theorie der überzähligen Regenbogen 212.
- Price (A. P.), Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins 645.
- Provostaye und P. Desains, über die Diathermasie des Steinsalzes 100 ff.; Reflexionsfähigkeit des Glases für Wärme 103; Wärmeerscheinungen in Drähten, durch welche entgegengesetzte electrische Ströme gehen 285.
- Puttfarcken, über amorphen Phosphor 321.
- Quatrefages, Leuchten der Seethiere
- Quet, über Centrifugalkräfte 109; electrothermische Zersetzungen durch Inductionsströme 284; electrisches Licht in verdünnter Schwefelsäure 288.
- Quetelet, Höfe um den Mond 211; Luftelectricität 266.
- Quevenne, über den eiweissartigen Bestandtheil der Milch 604.
- Quintus Icilius, Temperaturveränderungen an der Berührungsgrenze zweier Metalle durch den galvanischen Strom 288.
- Bagsky, Wasser der Ivandaer Quelle 712; österreichische Braunkohlen 760,

Steinkohlen 760; Arsenikkies 779; Gas des Herkulesbades zu Petersdorf bei Wien 896; Spatheisensteine von Brandeisl 919; Gypserde von Obernetschitz in Mähren 929.

Railton, Bestimmung der Dampfdichte 9; über die Einwirkung des Kalis auf Ricinusöl und den Oenanthylalkohol 507

Ramdohr, Bildung von Benzonitryl aus Hippursäure 463.

Rammelsberg, Krystallform der Verbindungen von Borsäure und Ammoniak 321, des Jodsäurehydrats 330, des jods. Natrons 331, des chlors. Natrons 332, des chlors. Baryts 338, des broms. Baryts und broms. Strontians 339, des Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatriums 360, des Jodzink-Ammoniaks 366, des Quecksilberchlorid-Chlorkaliums und Quecksilberchlorid-Chlorammoniums 382, des Cyan-nickel-Cyankaliums 401, des Halb-Cyankupfer - Cyankaliums 402, des sauren äpfels. Ammoniaks 411, von essigs. Salzen 436, des Aldehyd-Ammoniaks 437; Speiskobalt 778; Nickelarsenikglanz 779; Selenquecksilber 779; Chiviatit 781; Zinnkies 783; Lepidokrokit 792; Psilomelan 793; Granat (Polyadelphit) 799. 800; Spodumen 804; Killinit 805; Andesin 809; Mesolith 820; Thomsonit 822; s. g. Mesolith vom Hauenstein 822; Sismondin 827; Eisensinter 838; Apatit 841; Jarosit 845.

Rankine, über die mechanische Theorie der Wärme und die spec. Wärme der Luft 43; Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen 45; über die mechanische Wirkung erhitzter Luft 50; über die Temperaturerniedrigung bei Ausdehnung der Luft 67; Gesetz der Kraftumwandlung 104; Barometerpendel 127; neue Theorie der Lichtbewegung 151.

Raoult, galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten 272.

vom Rath (G.), Wernerit und Zersetzungsproducte desselben 800; Pseudomorphosen von Epidot nach Wernerit 856, von Glimmer nach Wernerit 857.

Reakirt, krystallinisches Kobaltoxydul 372; Allanit 799; Apophyllit 816. Redtenbacher (F.), über die calorische Maschine 54 ff. 61.

Redwood, Zusammensetzung eines krankhaften Unterkiefers 614.

Reech, Theorie der mechanischen Wirkungen der Wärme 46; über die calorische Maschine 64.

Regnault, über die specifische Wärme der Gase und Dämpfe 43. 79; spec. Wärme des amorphen Phosphors 77.

Reichardt (E.), über die unorganischen Bestandtheile der einzelnen Theile von Salix vitellina im Frühjahr und Herbst 581. 584; vgl. bei Wackenroder.

Reimann (A.), über das Vorkommen von Cyankalium in der bei der Blutlaugensalz-Fabrikation erhaltenen Schmelze 738.

Reinsch, dynamische Theorie der chemischen Vorgänge 311; über cubischen Alaun 349.

Reiset, Untersuchungen über den Werth der Getreidekörner 753.

Remak, über die lichtempfindenden Theile der Netzhaut 227.

Resal, über Centrifugalkräfte 109.

Reusch, Oberflächen rotirender Flüssigkeiten 121.

Reufs, Pseudomorphosen 859. Reynolds (R.), Trona 852. Reynoso, vgl. bei Michéa.

Riche, vgl. bei Cahours. Richter (R.), Pseudomorphosen von

Feldspath nach Skapolith 860.
Richter (Th.), Jarosit 845.

Riddell, Verbesserungen am Mikroscop 214; Saccharometrie 216.

Rieffel, Legirungen von Kupfer und Zinn 376.

Riegel, über das Vorkommen des Jods 329; Mohnblätter-Extract und Opium 565; Nachweisung des Jods 646; Prüfung ätherischer Oele 688.

Riefs, über den s. g. goldnen Fisch 261. Rijke, über Verstärkung des Inductionsfunkens 301.

Riot und Dellisse, Fabrikation von Chromgelb 736.

Ritthausen, Einwirkung des Zinks auf Chlorammonium 366; Einwirkung des Kupfers auf Chlorammonium 374; Asche verschiedener Lycopodiumarten 586.

De la Rive, über Electricitätserregung durch Bewegung 258; über das electrolytische Gesetz 281; über die Wärmeerscheinungen in Drähten, durch welche entgegengesetzte electrische Ströme gehen 285.

Rivier und Fellenberg, Mineralwasser von Saxon 714 f.; dolomitisches Gestein von Saxon in Wallis 924.

Rivot, Beudant und Daguin, Zweifach-Chlorblei 370; Anwendung des Chlors in der analytischen Chemie 630. Rivot, Beudant, Daguin und Bouquet, analytische Methoden der École des Mines 633.

Robertson (A. J.), Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wasserwellen 123. Robertson (J.), Prüfung der Blausäure 681.

Rochleder und R. Schwarz, Aesculin 550; Saponin 554; Fraxinin 555; Ericolin 573.

Röber, Theorie des Dellmann'schen Electrometers 263.

Röthe, Analyse der Asche von Erica carnea und Calluna vulgaris, sowie der entsprechenden Bodenarten 585.

Rolle, Zersetzung des schwefels. Bleioxyds durch Kalk 736.

Rollmann, Polarisation des Lichts durch Brechung in Metallen 179; neue Anwendung der stroboscopischen Scheiben 224; Stereoscope 224 f.; über die Stellung von Legirungen und Amalgamen in der thermoëlectrischen Spannungsreihe 291.

Romershausen, Apparat zur Beobachtung der Luftelectricität 264.

Rood (N.), Beobachtung von Beugungsphänomenen mittelst des Mikroscops 158.

Rose (G.), über ausgezeichnete Diamanten 774; Pseudomorphosen von Eisenglanz nach Kalkspath 855, von Kalkspath nach Arragonit 858.

Rose (H.), über den Einflus des Wassers bei chemischen Zersetzungen 318;
Darstellung von Tantalchlorid 352;
über die Niobsäure und Pelopsäure 353;
über die isomeren Zustände des Schwefelantimons 361; über die Verbindnngen von Schwefelantimon und Antimonoxyd 362; Cyankalium als Reductionsmittel für Arsen und Antimon 667, für Wismuth, Blei und Zinn 669; Verhalten des Schwefelarsens zu kohlens. Alkalien 670.

Rossiwall, Schwefelarsen in Braunkohle 788. Routledge und Denman, Cyanäthyl und Cyanamyl 499.

le Roux, vgl. Leroux.

Rowell, Abhängigkeit der Veränderungen der magnetischen Declination von denen der Temperatur 253.

Rowney, über das feste Zersetzungsproduct bei Destillation der Stearinsäure mit Kalk 440.

Rücker, über Atomgewichtsbestimmungen 311.

Sack, Muschelkalk u. a. von Sinsheim 925.

Sainte-Claire Deville, vgl. Deville. Saint-Gilles (Péan de), vgl. Péan. Saint-Léger, Bestimmung des Zinns 671.

Saint-Venant, über die Torsion von Prismen 113.

Salm-Horstmar, Bemerkungen über epipolisirtes Licht 167; optisches Verhalten von Prismen aus verschiedenen Substanzen 192; über die Ernährung des Sommerraps 749.

Sandberger (F.), Manganspath 848; Eisenspath 848; über den Marmor in Nassau 920.

Sandrock, Darstellung der officinellen Eisenchloridlösung 370; Darstellung der Blausäure 401; Spiritus aetheris nitrosi 501; Paradieskörner 565.

Sarrut, Umwandelung geradeliniger Bewegung in kreisförmige 108.

Sartorius von Waltershausen, Magneteisen 793; Augit 796; Hornblende 798; Olivin 798; Petalit 803; über die Constitution der Feldspathe 806; Oligoklas 808; Andesin 809; Labrador 810; Eisspath 811; Anorthit 811; Cyclopit 811; Xylochlor 816; Hydrosilicit 817; Stilbit 817 f.; Epistilbit und Parastilbit 818 f.; Heulandit 819; Karphostilbit 818 f.; Heulandit 819; Karphostilbit 819; Skolezit 819; Mesolith 819 f.; Analcim 820; Herschelit 821; Phillipsit 821; Thomsonit 822; Grünerde 832; Untersuchungen über die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island 871 ff.

Sarzeau, vgl. bei Malaguti.

Savart (F.), über Töne beim Aussließen des Wassers 136.

Savart (N.), über die Schwingungen von Luftsäulen 142.

Saweljew, Leitungswiderstand tropfbarer Flüssigkeiten 275. Scacchi, Aufzählung der Mineralien unter den Auswürflingen des Vesuvs 884.

Schabus, Eisbildung 316; Krystallform des Zinkoxyds 366; vgl. bei Pohl. Schacht (J. E.), über die Erkennung

des Arsens 663. Schaffgotsch, über das spec. Gew.

des Selens 329. Schattenmann, Aufbewahrung von Rüben, Kartoffeln u. a. 758.

Scheerer, über die Feldspathe 805; Pseudomorphosen von Kaolin nach Prosopit 858, von Feldspath nach Skapolith 860; Paramorphosen 860. 862; Spreustein 861.

Schellbach, Versuch über die Schwungkraft 109.

Schibler, hydraulischer Kalk von Günsberg bei Solothurn 924.

Schiel, Trennung des Mangans von Eisen und Nickel 673.

Schlösing, Bestimmung der Salpetersäure 654.

Schlossberger, über die Reaction der frischen Milch 602; milchartige Secretion bei Neugeborenen 605; Gehirn 613.

Schlumberger (J.), vgl. bei Plessy (E. M.).

Schmid (E. E.), über die Interferenz des polarisirten Lichtes 151; über vulkanische Gesteine der Rhön 899 ff. Schmidt (C.), über das Bindemittel verschiedener Sandsteine 890.

Schmidt (?), Braunspath 847.

Schnabel, Braunspath 847; Eisenspath 848; Thonschiefer von Siegen 909; Kohleneisensteine aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken 915; Eisenspathe und Thoneisensteine aus Rheinpreußen 919.

Schnaus, Photographie 234.

8 ch neider (R.), über Atomgewichtsbestimmungen 312; Wismuthoxydul 364; Zinnchlorür und weins. Zinnoxydul-Kali 368; Kupferwlsmuthglanz 785.

Schönbein, über Farbenveränderungen 312; über einen wesentlichen Unterschied zwischen gewöhnlichem und amorphem Phosphor 321.

Schönlein (Ph.), Blättertellur 776.

Schofka, über das Blau des Himmels u. a. 213.

Schrötter, Gefrieren des Wassers im Inftyerdünnten Raum und Kälteerzeugung durch das Verdunsten des Eises 80; Eisbildung im luftverdünnten Raum 316.

Schüler (E.), über Cadmiumverbindungen 367; Cyanverbindungen des Cadmiums 404; Einwirkung des Cadmiums auf Jodäthyl 487.

Schulz-Fleeth, Wurzelabsorption 560. Schunck, Farbstoffe der Krappwurzel (Rubian und Zersetzungsproducte desselben) 526.

Schwarz (R.), vgl. bei Rochleder. Schwerdtfeger, über die Prüfung von Getreidemehl 756; Branntweinfabrikation aus Runkelrüben 758.

Secchi, Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe 97; über Electricitätserregung durch Bewegung 259.

Sedgwick, Ursprung der transversalen Schieferung der Gesteine 882.

Serres, vgl. Marcel de Serres.

Seyferth, Mineralwasser von Wolkenstein 710; Trochitenkalk 925.

Seyffer, Gestalt des Tropfens beim Leidenfrost'schen Versuch 4; Versuche mit einer der Erdschwere entzogenen Oelmasse 123; Farbenerscheinungen an gekühlten Gläsern im zurückgeworfenen Tageslichte 192; Hydroëlectrisirmaschine 260.

Shepard, Schwefelkies 781; Triplit 839; Meteoreisen vom Löwenflusse in Afrika 934, von Ruff's-Mountain in Süd-Carolina 934.

Siegert, Stilpnomelan 833.

Siegmund (A. G.), über die Ausscheidung von Harnstoff im Harn 605.

Siemens (W.), über die Expansion und die Gesammtwärme des Dampfes 82.

Sigwart, Vorkommen von Jod in Mineralwassern und Gesteinen Württembergs 329.

Silbermann, vgl. bei Favre (P. A.). Simpson (M.), Stickstoffbestimmung 650.

Sinsteden, Spannungselectricität in Inductionsspiralen 296 ff.

Sire, Verhalten von Essigsäure auf warmem Schwefeläther u. a. 4.

Slater (J. W.), Einwirkung von Phosphor, Schwefel, Arsen und Antimon auf mehrere Salze 321.

Smith (L.), Darstellung von Stickoxydul 333; Entfernung des Salmiaks bei Analysen 640; Bestimmung der Alkalien in Mineralien 660 ff.; Um-

wandlung der Chloralkalimetalle in salpeters. Salze 662; Opal 790; Lanthanit 850; Enceladit (Warwickit) 853. Smith (L.) und Brush (G. J.), Carrolit 782; Brucit 791; Gibbsit 791; Disthen und Monrolit 795; Augit (Hudsonit) 796; Hornblende (Cummingtonit und wasserhaltiger Anthophyllit) 798; Elacolith 800; Petalit 808; Spodumen 804; Orthoklas (Chesterlit, Loxoklas) 807; Oligoklas 808; Unionit 809; Glimmer 812 f.; Halloysit (Kerolit) 814; Thomsonit (Ozarkit) 822; Margarit 828; Euphyllit 824; Margarodit 825; Saponit (Thalit) 826; Serpentin (Bowenit, Williamsit) 831; Jenkinsit 832; Kämmererit 834; Danburit 835; Lazulith 840; s. g. faseriger Magnesit (Arragonit) 848; Nickelsmaragd 850; Hydromagnesit 851; Lancasterit 851; Dysyntribit 905.

Sollitt, Anfertigung metallener Telescopspiegel 155.

Sonnenschein, Carolathin 862.

Sorby, Ursprung der transversalen Schieferung der Gesteine 881.

Soret (L.), über Electricitätserregung durch Bewegung 259.

Srtsczek, eigenthümliche Ansiehung eines Goldblättchens durch eine Leidener Flasche 260.

Städeler, Aufbewahren von Flussäure in Gutta-Percha 333; Verbindungen des basischen salpeters. Quecksilberoxyduls mit anderen salpeters. Salzen 377; schwefels. Quecksilberoxydul 378; Untersuchungen über das Aceton 396; über die fetten Säuren im Rapsöl 445.

Staněk, vgl. bei Orth.

Stein (W.), Farbstoff der s. g. chinesischen Gelbbeeren 535.

Stevenson (Th.), über die Höhe von Wasserwellen 130.

Stewart, Photographie 236.

Stokes, metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen 156; Farben dicker Platten 159; über Veränderung in der Brechbarkeit des Lichtes 167. 174; über photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten 187; optische Eigenschaften des schwefels. Jodchinins 198.

Straton, über Regenmesser 181. Streng, Beitrag zur Theorie der volle

Streng, Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildung 864; Basalt von Strigan 903.

Struve (H.), Nachweisung des Arsens mittelst molybdäns. Ammoniaks 665.

Svanberg (A. F.), über die Kraft der thermoëlectrischen Kette 292.

Szokalski, Beurtheilung verticaler und horizontaler Richtung 223.

Talbot, photographischer Stahlstich 236.

Testud de Beauregard, Anwendung von überhitztem Dampf in Maschinen 52. Thirault, Darstellung des milchs. Eisenoxyduls 481.

Thomsen (J.), thermochemisches System 30.

Thomson (W.), Wärmeentwickelung bei der Electrolyse 36; über die mechanischen Wirkungen bei ungleicher Erhitzung der verschiedenen Theile eines Körpers 46; Theorie magnetischer und diamagnetischer Erscheinungen 255; über die Anziehung oder Abstofsung zwischen zwei electrisirten kugelförmigen Leitern 261; über den Entladungsstrom angehäufter freier Electricität 304; vgl. bei Joule.

Tilloy, Meerzwiebel 563.
Tipp, Kerne der Rosakastanie 566; über die Zersetzung des schwefels. Bleioxyds durch Kalk 736.

Tkalecz, österreichische Braunkohlen 760.

Tournaire, Turbine mit heißer Luft 66. du Trembley, Maschine mit Wasserund Aetherdampf 52.

Treska, über die Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft 62.

Tribolet, über die Zusammensetzung der Quarzporphyre 868.

Trouessart, subjective Gesichtswahr-

nehmungen 222.

Tyndall, Wärmeleitung in organischen Substanzen 92; Theorie magnetischer und diamagnetischer Erscheinungen 255.

Uchatius, objectives Thaumatrop 224; Bestimmung des Salpetergehalts in Schießpulver 655.

Ulex, Aloësaft 564.

Unger (F.), Pflanzenathmen 557. Upham, Anwendung der akustischen Gesetze in der Architectur 144. Uricechea, Nontronit 815. Uslar, vgl. bei Limpricht.

Valée, Theorie des Auges 216.

de Vaux, über die Wirkungen der Dampfmaschinen und der calorischen Maschinen 63.

Verdú, Entzändung des Pulvers durch Electricität 286.

Vernois und A. Becquerel, Zusammensetzung der Frauenmilch 603.

Viale und Latini, über das Vorkommen des Ammoniaks in Wasser, Pflanzen und Luft 334.

Vierordt, über Blutanalyse 708.

Violette, Einflus der Holzkohle auf das Keimen der Pflanzen 749; über Holzverkohlung und die Eigenschaften der Kohlen 760.

Virchow, Vorkommen von Cellulose im menschlichen Organismus 592.

- Völckel, über den durch Chlor in einer Lösung von Schwefelcyankalium gebildeten gelben Körper 406; Destilationsproducte der Weinsäure 424; Pyrotraubensäure 425; Kümmelöl 511; Wurmsamenöl 512; Asphaltöl 524; trockene Destillation des Zuckers 537; trockene Destillation des Holzes 537 ff.; Kreosot 540. 547; Darstellung von Essigsäure aus Holzessig 732; Bleizucker-Fabrikation 737; hydraulischer Kalk von Günsberg bei Solothurn 924.
- Völcker, Zusammensetzung und Nahrungswerth verschiedener Futterarten 759; Oolith und Cornbrash von Gloucestershire 926.
- Vogel (A.), Erkennung des Schwefelkohlenstoffs 643; Erkennung des Chinins 685; Nachweisung von Strychnin 687.
- Vogel (J.), über den Stoffwechsel durch den Harn 605.
- Vogl (J. F.), Voltzin 786; Lindackerit 838; Lavendulan 839; neue Uranmineralien 849.
- Vohl, Nachbildung krystallisirter Mineralien auf nassem Wege 8; Einwirkung von saurem chroms. Kali und Schwefelsäure auf flüchtige Oele 516; Pflanzenathmen im Mondlicht 559.
- Volkmann, über den unempfindlichen Fleck des Auges 228.
- Volpicelli, Electricitätserregung durch Bewegung 258 f., durch Reibung 260.

Wackenroder, Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten 9; pharmakologisch-chemische Bemerkungen über die Eisenpräparste 870; Cocablätter 565; über Vorkommen von Kupfer im Körper des Menschen und des Thiere 601; Chamottesteine 741. Wackenroder und E. Reichardt,

Mineralwasser von Schenden 709 f. Wagner (R.), Hopfenöl 515, 758; Phycit 557.

Walker (J. J.), Regenbogen auf einer Wasserfläche gesehen 211.

Walker (?), über die Diamantgraben bei Golkonda 774.

Waltershausen, vgl. Sartorius.
Walz, unächte Cäel-Cedra-Rinde 563;
Bestandtheile des Lactucariums und
der Lactuca virosa 564; Untersuchung
der Aristolochia clematitis 566, verschiedener Scrophularineen 567.

Wandel, Epidot 799. Wandesleben, Kürbifs 566; Stickstoffbestimmung 654; Mineralwasser von Langenbrücken 710.

Ward (W. J.), vgl. bei Frankland. Wartmann, Leisfähigkeit der Mineralien für Electricität 772.

Waterstone, über die mechanische Theorie der Wärme 66; Differenzen des Luft- und des Quecksilberthermometers 76; über spec. Gew. und Spannkraft von Dämpfen 81.

Watson (W.), Blutlaugensalz-Fabrikation 738.

Way (J. Th.), Absorptionsfähigkeit des Bodens für Dünger 743; Zusemmensetzung und Nahrungswerth verschiedener Futterarten 759; Absätze löslicher Kieselerde in der Kalkformation 895

Weber (R.), Speiskobalt 778; Granat (Polyadelphit) 799; Stilbit \$17.

Weber (W.), Messung der Inclination mit dem Magnetometer 250.

Websky, fette Säuren im Repeöl 443. Weeren, Dolomit vom Hainberg bei Göttingen 925.

Weibye, Tachyaphaltit 829.

Welcker, Mikrometer 215.

Welsh, Verrückung des Nullpunkts an Thermometern 76; Beobachtungen bei Luftfahrten 135.

Weltsien, über ein Zersetzungsproduct des Teträthylammoniums 467.

Werther, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 641; über die s. g. Cämentation der Kupferkiese 724.

Westhoff, Apparat zum Graduiren

von Glasgefäßen 708.

Wetherill (Ch. M.), Fuselöl von Weingeist aus Korn und Mais 441; Honig der mexicanischen Honigameise 608; Molybdänglanz 780; Zirkon 796.

Whitney, Datolith 835; vergl. bei

Forster.

Wichmann, Bleizucker-Fabrikation 738. Wicke, über die Bildung von Schwefelphosphor 326; Vorkommen der Fumarsäure in Corydalis bulbosa 569; Gehäusedeckel der Helix pomatia 615; Trochusdeckel 615.

Widtermann, über die s. g. Frischerei am Schwallboden 722; Gymnit

815.

Wiedemann (G.) und Franz (R.), Wärmeleitung in Metallen 86.

Wilczynsky, Kupferglanz 779.

Wilde, epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte 184; über die Berechnung der Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle 192.

Wildenstein, Atomgewicht des Chroms 357; Asche der Frauenmilch 605.

Williams (C. G.), Methylamin unter den Destillationsproducten von rohem essigs. Kalk 467; Unterscheidung des Terpentinöls und der damit isomeren Oele 522; Einwirkung von Brom auf dieselben 522.

Williams (W. M.), Apparat zum Auffangen von Gasen 703.

Williamson, über die wasserfreien einbasischen organischen Säuren 890 f.; Darstellung von Cyanäthyl und Cyanamyl 499.

Wills, über die Einwirkung des Kalis auf Ricinusöl und den Oenanthylalkohol 508.

Wilson (G.), Aufnahme des Stickstoffs aus der Salpetersäure durch Pflanzen 560.

Wimmer, vgl. bei Kerl.

Winckler, Paracitronsäure 409; Propionsäure in Wein 438; Mutterkorn 562.

Winter (V.), Schlacke vom Nickelschmelzen 726.

Wittstein, Einw. der Kälte auf Eisenoxydhydrat 870; Darstellung der Gallussäure aus chinesischen Galläpfeln 435; Farbstoff der Pflanzenblätter 564; Untersuchung der Pinus sylvestris 579; über die Analyse der Pflanzenaschen 660; Umwandlung schwefels. Alkalien in Chlormetalle 661; Prüfung des Indigs 690; Mineralwasser von Krankenheil 709; Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern 768.

Wöhler, blauer Schwefel 324; krystallisirte Verbindung von Schwefelwasserstoff und Wasser 325; Chlorhydrat 332; über eigenthümliche Metallreductionen auf nassem Wege 334; Darstellung von reinem Kalihydrat 336; Phosphortitan 352; Uebermangansäure 358; Phosphormangan 359; Zinnjodür 369; über Aldehyd-Ammoniak 438; Darstellung von Aethylamin 467; Campher aus Sassafrasöl 517; Zersetzung des Allantoïns durch Gährung 592; Blättertellur 776.

Wolf (R.), Alpglühen 211.

Wolff (E.), Nahrungswerth der Rapskuchen 759.

Wolff (Justus), Zusammensetzung des Birkenschwamms 562; Gallenstein 616.

Wrightson, über die Constitution der Säuren, Alkohole und Aether 391 f.; Verbindungen der Propionsäure 438; caprons. Magnesia 440.

Wulff, Photographie 236.

Wundt, über den Chlornstriumgehalt des Harns 606.

Wurtz (A.), über die Constitution der Amide 465. 466; Spaltungen des cyans. Aethyloxyds 501.

Wurtz (H.), Darstellung reiner Magnesia 339; Brucit und Nemalit 791.

Younghusband, über Störungen der magnetischen Declination 252.

Zamminer, über die Berechnung der Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle 192.

Zantedeschi, über Melloni's Thermochrose 108; über directe Beweise für die Axendrehung der Erde 129.

Zenker, molybdüns. Salze und Doppelsalze 355 f.

Zepharovich, Strakonitzit 828.

Zerrenner, Gediegen-Blei 775; Goldsand von Ohlapian 929.

Zimmermann (G.), über Blutanalyse

Zimmermann (J. C.), Fabrikation von rothem Blutlaugensals 789.

## Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelsp.	bedeutet	Schmelspunkt.
Ausd.		Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	70	Siedepunkt.
Best.	,,	Bestimmung.	sp. G.	,,	specifisches Gewicht.
Bild.	-	Bildung.	sp. W.	,	specifische Wärme.
Const.	,	Constitution.	Unters.	,,	Untersuchung.
Darst.		Darstellung.	Untersch.		Unterscheidung.
Einw.		Einwirkung.	Verb.	,	Verbindung.
Erk.	,,	Erkennung.	Verh.	,,	Verhalten.
Krystallf.	,	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampf		latente Dampfwärme.	Zers.		Zerectsung.
lat. Schmels		latente Schmelswärme.	Zus.	,,	Zusammensetsung.
LSel.		I.Nelichkeit		n	

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgesählten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Abendröthe 202. 213.

Acetidin 455.

Acetin 455.

Aceton (der Essigsäure), sp. W. d. Dampfs 80; chlorhaltige Substitutionsproducte und andere davon sich ableitende Verbb. 396 ff.

Acetone, über die Constitution und Bildung derselben 396 ff.

Acetonin 399.

Acetonsäure 400.

Acetylamin 469.

Acetyliak 469.

Achatstructur 882.

Achtarandit 856.

Acidimetrie, Verbesserungen darin 619. Aegyrin 797.

Aepfelsäure, Vork. in unreifen Weintrauben 409, in Eschenblättern 409, in Schwämmen 561 f.; Darst. 409; Amidverbindungen, vgl. Malamid und Malaminsäure.

Aepfels. Ammoniak, saures, Krystallf. 411; Verb. mit saurem weins. Ammoniak 417. Aepfels. Kalk, saurer, Darst. 409; Krystallf. 410.

Aequivalentgewichte, vgl. Atomgewichte.

Aesculetin 552.

Aesculin 550 ff.

Aesculinsäure 555.

Aethal, sp. W. des flüssigen, lat. Schmelzw. und lat. Dampfw. 78.

Aether, sp. W. und lat. Dampfw. 78, sp. W. des Dampfs 80; Verhalten auf warmen Säuren 4.

Aether, über die Constitution derselben 391 f.; ähnliche zusammengesetztere (s. g. gemischte) Aetherarten 509 f.; directe Bildung zusammengesetzter Aetherarten aus Säuren mit Aether oder Alkoholen 502; Analyse zusammengesetzter Aetherarten 619.

Aether anaestheticus 500. Aetherschwefelsäure, Einw. von Ammo-

niak auf ihre Salze 467. Aethylacetamid 501.

Aethylamin, Darst. 467; Bild. aus ätherschwefels. Baryt und Ammoniak 467. Aethylcodeïn 477.

Aethyldiacetamid 501. Aethylmorphin 476. Aethylnicotin 470. Aethylönanthyläther 509. Aethylstibylsäure 496. Aethyl-Urethan 502. Akcethin 400. Akustik : Töne beim Aussliessen des Wassers 136; Bewegung der Luft in Blasinstrumenten 138; Schwingungen von Luftsäulen 142; wissenschaftliche Bestimmung der Temperatur 143; Analogie zwischen den Tönen und Farben 178; Anwendung der akustischen Gesetze in der Architectur 144; vgl. Schall. Alaun, vgl. schwefels. Thonerde-Kali. Alaunfabrikation, Zus. von Alaunerde und Alaunerz 783. Albumin, Vork. in der Milch 602 ff.; ob eine gemischte Substanz 587. Aldehyd, Bild. bei der Destillation des Zuckers 537. Aldehyd-Ammoniak, Krystallf. 437; freiwillige Zers. 438. Aldehyde, über die Const. und Bild. derselben 395. Algerit 828. Alizarin 527. 530. Alkalien, Best. in Silicaten 660 f.; Umwandlung der schwefels. in Chlormetalle 661, der Chlormetalle in salpeters. Salze 662; Trennung von Magnesia 688. 662. 663. Alkalimetrie, Verbesserungen darin 618. Alkohol, sp. W. und lat. Dampfw 78; sp. W. d. Dampfs 80; Erk. 688. Alkohole, über die Constitution derselben 891 £. Allanit 799. Allantoin, Verbb. mit Metalloxyden 591; Zers. durch Ferment 592; Einfluss des im Harn enthaltenen Allantoïns auf die Harnstoff bestimmung 692. Allomorphit 843. Alloxan, Darst. 462; besonders krystalhisirtes 462; freiwillige Zers. 462. Aloësaft 564. Alpglühen 211. Alstonit 846. Amalgam zu Electrisirmaschinen 260. Amarin, Bild. aus Hydrobenzamid 471. Ameisensäure, Vork. in menschlichen Secreten 486; Bild. aus Aldehyd-Ammoniak 438; Zers. bei der Electrolyse der Salze 407.

Amide, über die Constitution derselben 463 ff.; Darst. der gewöhnlichen 464; Unterscheidung primärer, secundärer, tertiärer 464. Aminsäuren, Const. derselben 466. Ammoniak, sp. W. des Gases 80; Vork. in Wasser, Luft und Pflanzen 334 (vgl. bei Luft); Gehalt des Regen-, Fluss -, Quellwassers u. a. 705 ff.; Best. 619. 657. 660. 702; Einw. des Quecksilberoxyds auf Ammoniakverbindungen 377. Amomum Granum Paradisi, vgl. Paradieskörner. Amygdalophyr 897. Amylätherschwefelsäure, Einw. von Ammoniak auf ihre Salze 467. Amylalkohol, sp. W. und lat. Dampfw. 78; Einw. von Sauerstoff 508. Amylamin, Bild. aus ätherschwefels. Kalk und Ammoniak 467. Amylönanthyläther 510. Analcim 820. Analyse, Anwendung des Chlors in der analytischen Chemie 630 ff.; analytische Methode der École des Mines 633 ff.; s. g. Analyse auf dem Mittelwege 636; Ausbildung der volumetrischen Analyse im Allgemeinen 617 ff. Anatas 788. Andalusit 794. Andesin 809. Anemograph, electrischer 136. Angelicasaure, Darst 432; Einw. von Kalihydrat 432; wasserfreie 431. Angelicasaure - Benzoësaure , wasserfreie 432. Anhydrit, optische Eigenschaften 189 f. Anilin, Erk. 469. Anishydramid, Einw. der Wärme 472. Anisin 472. Ankerit 847. Anorthit 811. Anoxoluin 587. Anthranilsäure 456 ff. Antimon, Reduction mittelst Cyankalium 669; Trennung von Kobalt und Nickel 634; Einw. auf mehrere Salze 321 f. Antimonglas 362. Antimonoxyd, Verbb. mit Schwefelantimon 362. (Octaëdrisches Antimonoxyd vgl. Senarmontit.) Antimonsilber 777. Antirrhinsäure 568.

Amethyst, Einschlüsse darin 773.

Auripigment, Vork. in Braunkohle 784. Ausdehnung, neue Formel für die Ausd.

von Flüssigkeiten durch Erwärmung

75; Beziehungen zwischen der Ausd. und anderen Eigenschaften von Flüssig-

keiten 75; vgl. Thermometrie.

Bäckerei, vgl. bei Brod.

Baltimorit 830. Bamlit 795.

Antirrhinum majus 568; A. Cymbalaria Anthophyllit, s. g. wasserhaltiger 798. Apatit 841; demselben ähnliches Mineral Aphanit der Karpathen 897. Apophyllit 816. Arachinsäure 442. Arachis hypogaea, fettes Oel der Früchte 442. Aridium 371. Aristolochia clematitis 566. Arragonit 846; optische Eigenschaften 191. 192. Arsen, Erk. in gerichtlichen Fällen u.a. 663 ff.; Reduction mittelst Cyankalium 634; Einw. auf mehrere Salze 321 f. Arsenäthyle 487 ff. Arsenäthylium 489, 494. Arsenbiäthyl 489 ff. in der Verbindungswärme der verschie-Jod auf die verschiedenen Modificatioarsenigs. Metallsalze 360. Arsenigs. Silberoxyd, Verb. mit Ammoniak 360. Arsenikkies 778. Arseniksilber 777. Arsennatrium, Darst. 488. Arsens. Didymoxyd 345. Arsens. Kupferoxyd, Verb. mit Ammoniak 360. Arsentriäthyl 489. 492. Aschen, vgl. Pflanzenaschen.

Baralit 829. Barometer, neue Constructionen 127; abgekürztes 127; Barometerpendel 127; Correction für die Capillardepression 3; vgl. Höhenmessen. Barometerstand, vgl. Atmosphäre, Druck 667; Trennung von Kobalt und Nickel derselben. Baryt, Darst. von Aetzbaryt 388. Baryt - Harmotom 821. Basalte der Rhön 901, vom Steinsberg bei Sinsheim 903, von Strigan 903. Arsenige Säure, Best. 627; Unterschied Basen, organische, optisches Drehungsvermögen 193; Aufsuchung derselben denen Modificationen 24 f.; Einw. von in Vergiftungsfällen 687 f. Batterie, electrische, vgl. Voltaische Comnen 360; Einw. des Ammoniaks auf binationen. Baulit, vgl. Krablit. Baumaterialien, Widerstandsfähigkeit, vel. die einzelnen. Baumwolle, Untersch. von Leinen 768. Beckit 789. Beizmittel, zinnoxyd- und thonerdehaltiges 768. Benzaminsäure 456 ff. Benzoësäure, Verb. mit Glycerin 455. Benzoësäure - Alkohol 510. Benzoësäure - Angelicasäure, wasserfreie Aschen, vulkanische des Aetna 873 ff.; 432. des Gunung Guntur auf Java 905. Benzoës. Aethyloxyd, directe Bild. 502 f. Asphalten 524. Benzoës. Kali, eigenthümliche Modifica-Asphaltöl 524. tion 481. Benzol, sp. W. des Dampfs 80. Atakamit 854. Athmen, über das verschiedener Fische Benzonitryl, Bild. aus Hippursaure 463. 593. Benzoycin 455. Atmosphäre, jährliche Aenderungen des Benzoylsalicylamid 464 f. barometrischen Drucks 135; Abnahme Benzovlsulfophenylamid 464 f. der Temperatur in der Höhe 135; Benzoylwasserstoff, vgl. Bittermandelöl. Farbe der Atmosphäre 200 ff. 213; Beobachtungen: über Ausgleichungsrech-Brechung des Lichts darin 207 ff.; nungen dafür und die Methode der Luftspiegelung 208 ff. kleinsten Quadrate 1 ff. Atomgewichte, über Best. derselben im Bergholz 830 f. Bernstein 912; Vork. in Braunkohle 884; Allgemeinen 311; Regelmässigkeiten in denen der Elemente 312; Beziehungen Hohlräume und Flüssigkeiten darin der Atomgewichte zur sp. W. 77. Bernsteinsäure, Einw. von Phosphor-Auge, vgl. Sehen. Augit 796; künstliche Bild. 796. superchlorid 394.

Wasser 318.

Berthierin 829. Berthierit 784. Beryll 800. Bewegung: über Bewegung ohne Kraft 108; Umwandlung geradeliniger Bewegung in kreisförmige 108; vgl. Rotation, Centrifugalkraft, Schwungkraft, Geschwindigkeit. Bier, Darst. und Zus. 758; Wirkung des Hopfens 758. Bierstein 758. Biotit 812. Bipyrotartramid, Bipyrotartamid oder Bipyrtramid, vgl. Dipyrotartramid. Birkenschwamm, Zus. 562. Bittermandelöl, künstl. Darst. 396; Einw. weingeistiger Kalilösung 510. Bitterspath 847. Bi-Verbindungen, vgl. Di-Verbindungen. Blätter, rother Farbstoff derselben 564. Blättertellur 776. Blausäure, Darst. 401; Prüfung 681. Blei, Vork. von gediegenem 775; Vork. im Blut 601; Reduction durch die Bucholz'sche Kette 335, mittelst Cyankalium 669; Erk. 680; Best. 629. 630; Legirungen, vgl. bei letzteren. Bleiäthyle 484. Bleierze, Anal. derselben 630. 634. Bleihyperoxyd, Bild. 630. Bleioxyd, Gewinnung aus schwefels. Bleioxyd 786. Bleivitriol 842; vgl. schwefels. Bleioxyd. Bleiweiß, Zus. 737; gefahrlose Fabrikation 736. Bleizucker, Fabrikation 737 f. Blut, über die Anal. desselben 703; krystallisirte organische Verb. aus Blut 594 ff.; über das Vork. von Kupfer und Blei im Blut 601. Blutlaugensalz, gelbes, Fabrikation und Bild. 738. Rothes, Fabrikation 739; Prüfung 681. Bodenkunde: Zus. verschiedener Bodenarten 585. 741 (des unter Amsterdam befindlichen Bodens 890), des Wassers vom Trockenlegen der Felder 742; Absorptionsfähigkeit des Bodens für Dünger 743. Bohnerz, vanadinhaltiges 793. Bol 814. Boletsäure 561 f. Boronatrocalcit 852. Borsaure, Vork. in Mineralwassern, Gesteinen u. a. 320. 709. 710. 717; Einw. auf Lackmustinctur 320; Verbb. ver-

Bors, Ammoniak, Krystallf. der verschiedenen Salze 321. Bowenit 831. Branntweinbrennerei 758. Brassica napus, vgl. Raps. Brassinsäure 444 f. Brauneisenstein 793; Brauneisensteine aus Westphalen 919; vgl. Pseudomorphosen. Braunkohlen, Zus. verschiedener 760; Schwefelarsen darin 760. 783; über die Bildung derselben 910. Braunspath 847. Braunstein, Prüfung 626. 629. 645. Brennlinie durch Brechung an einem Kreise 159. Brenz-Verbindungen, vgl. Pyro-Verbindungen. Breunnerit 848. Brevicit 820. Brod: verbesserter Backofen 756; Zus. des Commissbrodes verschiedener Länder 756; Untersch. des mit und ohne Kleie bereiteten Brods 757. Brom, Vork. im Chilisalpeter 337; Darst. 331; Verunreinigung des rohen mit Bromkohlenwasserstoff 331; sp. W. des Dampfs 80; Wärmeentwicklung bei der Verb. mit anderen Substanzen 17 ff.; Best. 623. Bromäthyl, sp. W. des Dampfs 80. Bromcapryl 507. Bromelayl, Einw. von Ammoniak und dabei entstehende Basen 468. Bromkohlenwasserstoff in rohem Jod 331. Broms. Baryt, Krystallf. 339. Broms. Strontian, Krystalif. 339. Bromus, Zus. der Asche verschiedener Arten 585. Brongniartin 843. Bronze 376; zu Schiffsbeschlag 724; Zus. antiker Bronzen 725. Bronzit 797. Brucin, Verbb. mit rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure 420. Brucit 791. Brunnenwasser 705 ff.; Gehalt an Ammoniak 705. Buretten, verbesserte 617. 703. Butinsäure 448; vgl. 443. Butter, Prüfung 690; fette Säuren derselben 447. Butterölsäure 447 f.

schiedener Basen mit Borsäure und

npfw. 78. idin 455. ium, Reduction durch die Bucholz'e Kette 335; Cyanverbindungen selben 404. iumäthyl 487. iumoxyd, krystallisirtes 367. iten, fossile 914. la vulgaris, Zus. der Asche 585. meter: Quecksilbercalorimeter von re und Silbermann 11. sche Maschine 53 ff. 60 ff. onbarvt 843. her, Bild. aus Rainfarnöl 517, aus safrasöl 517; linksdrehende Modition 430. hersäure, Verb. mit Glycerin 455; sdrehende Modification 430. horin 455. init 836. aridenfett 449. chouc, Anal. von vulkanisirtem araffinität, vgl. Verwandtschaft. ardepression in Barometern, Tafeln ısaure, Vork. in Fuselöl 441 f. nsäure, wasserfreie 440. ns. Magnesia 440. vlalkohol 504. ätherschwefelsäure 506 f. alkohol 505 ff. säure, Vork. in Fuselöl 441. in 555. nilsäure 456 ff. a 774. thiacetonin 400. thin 862. it 782. rol 511 f. ı 511 f. 511 f. , ob eine gemischte Substanz 587. naudit 841. et 540. 541. se, Vork. im menschlichen Orgaıus 592. ite, Anal. derselben 635; vgl. Kalk, aulischer. fugalkraft 109; Anwendung im nischen Laboratorium 704. lest. 626; Atomgewicht 340. 841.

in 454.

rsäure, Darst. 439; Verbb. mit Glv-Cerit 815. Ceropinsaure 570. 576. rs. Methyloxyd, sp. W. und lat. Ceroxydoxydul 340. Cetinsäure 448. Chalilit 825. Chamottesteine 741. Chemische Kräfte, mechanische Wirkungen derselben 47. Chesterlit 807. Chilisalpeter, vgl. salpeters. Natron. Chinarinden, Gehalt an Alkaloïden 475. 563. Chinicin 474. Chinidin 472 f.; Erk. 686. Chinin, Erk. 685 f.; Verb. mit Kohlensäure 475, mit Gerbsäure 475; Verbb. mit rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure 421; Einw. der Wärme auf seine Salze 473 f.; Einw. des Lichts 474 f.. Chinoïdin 474. Chinovasaure, Bild. aus Saponin 554. Chinovige Säure 571. Chiviatit 781. Chlor, sp. G. des Gases 623; sp. W. des Gases 80; Wärmeentwickelung bei der Verb. mit andern Substanzen 17 ff.; Einflus des Lichts auf die Verbindungswärme von Chlor und Kalium 21; Best. 622. 644; Anwendung in der analytischen Chemie 630. Chlorathyl, sp. W. des Dampfs 80; gechlortes, vgl. Aether anaestheticus. Chlorammonium, Entfernung desselben bei Analysen 640; Einw. von Zink 366; Einw. auf Kupfer 874. Chlorarsen, sp. W. des Dampfs 80. Chlorblei PbCl, 370. Chlorcadmium-Ammoniak 368. Chlordidym 343. Chloreisen Fe, Cl,, Darst. der officinellen Lösung 370. Chlorelayl, sp. W. des Dampfs 80; Einw. von Ammoniak und dabei entstehende Basen 468. Chlorhydrat 332. Chlorhydrin 455. Chlorigs. Salze, Anal 624. Chloritglimmer 812. Chloritoïd 827 f. Chlorkalk, Prüfung 624. 644. 645. Chlorkupfer CuCl und Cu,Cl, Verbb. mit Ammoniak u. a. 374 f. Chlormagnesium MgCl + 6 HO 339. Chlornatrium, Best., namentlich im Harn 692; vgl. Steinsalz.

Chloroform, sp. W. des Dampfs 80; Darst. und Verunreinigungen 500. Chlorphosphor PCl,, sp. W. d. Dampfs 80. PCl., Einw. auf mehrbasische Säuren 392. Chlorpyrocitryl 394. Chlorquecksilber HgCl : Verb. mit Chlorammonium 381; Krystallf. 382; Einw. von Ammoniak 381; Verb. mit Chlorkalium, Krystallf. 382. Chlorsäure, Best. 625. Chlors. Baryt, Krystallf. 338. Chlors. Kali, Zers. durch Phosphor u. a. Chlors. Natron, Krystallf. 332. Chlorsilieium, sp. W. des Dampfs 80. Chlorsuccinyl 394. Chlorsulfophenyl 464. Chlorsulfuryl 895. Chlortitan TiCl<sub>2</sub>, sp. W. d. Dampfs 80. Chlorwasserstoff, sp. W. d. Gases 80; Verb. mit Glycerin 455. Chlorwolframyl 395. Chlorzink-Ammoniak 366. Chlorzinn SnCl,, sp. W. des Dampfs 80. SnCl, Erk. 640; SnCl + 2 HO (Zinnsalz) 368, Krystallf. 868. Chondrodit 834. Chrom, Atomgewicht 357; Best. 629. Chromchlorit 834. Chromgelb, vgl. chroms. Bleioxyd. Chromoxyd, Verh. zu Kali bei Gegenwart anderer Oxyde 673, zu anderen Oxyden in der Hitze 740; Trennung von Thonerde 673; Verbrennung flüchtiger Körper an erhitztem 357. Chromsäure, Best. 624. 629. Chroms. Baryt, saurer 357 f.; Verb. mit chroms. Kali 358. Chroms. Bleioxyd, Fabrikation 736; PbO, CrO<sub>3</sub> und 3 PbO, 2 CrO<sub>3</sub> künstlich krystallisirt 7. Chroms. Kali, Fabrikation 735. Chroms. Kalk, Verb. mit chroms. Kali 358; saurer chroms. Kalk 358. Chroms. Salze, Zers. durch Phosphor u. a. 322. Chronoscop, über das electromagnetische 108. Chrysotil 830. Chylus 607. Cichorienkaffee, verfälschter 752. Cichorienwurzel, Zus. der Asche 581 Cinchonicin 473. Cinchonidin 473.

Cinchonin, Verb. mit Kohlensäure 475, Verbb. mit rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure 419; Einw. der Wärme auf seine Salze 473; Einw. des Lichts 474 f. Cissotannsäure 564. Citraconsäure, Einw. von Phosphorsuperchlorid 394. Citronöl 521; Untersch. von Terpentinöl 522; Einw. von Hitse 523. Citronsäure, Vork. in Fichtennadeln 572; Krystallf. 412; Einw. von Chlor 398; Zers. durch Gährung 414. Citrons. Ammoniak, Krystallf. verschiedener Salze 413 f. Citrons. Kali, Krystallf. 418. Citrons. Natron, neutrales, Krystallf. 413. Citrus limetta, flüchtiges Oel, vgl. Limettenöl. Citrus medica, flüchtiges Oel, vgl. Citronöl. Clematitin 566. Cocablätter 565. Cocinsaure 448. Codeïn, Einw. von Jodathyl 477. Cölestin 842. Collodion, Darst. 547 ff. Collodionwolle, vgl. Schiefsbaumwolle. Colorimeter 703. Commutator 804. Condensator 261 f. Cornbrash vou Gloucestershire 926. Cortepinitannsäure 577, 578. Corydalis bulbosa, enthält Fumarsaure 568 f. Crucilit 855. Cumarsäure, Zers. durch Kali 433. Cummingtonit 798. Cumylbenzoylsulfophenylamid 465. Cumylsalicylamid 464 f. Cyanäthyl, Darst. 499; sp. W. des Dampfs 80. Cyanamyl, Darst. 500. Cyancadmium und Verbb. desselben 404 f. Cyankalium, Fabrikation mittelst des Stickstoffs der atmosphärischen Luft 738; Anwendung in der analytischen Chemie 667 ff. Cyankupfer Cu, Cy: Verbb. mit Cyan-kalium, Krystallf. 402; Verbb. mit CuCy und Ammoniak 402 f., mit Cyanammonium 403. Cyannickel-Cyankalium, Krystallf. 401. Cyanpalladium : Verh. des Palladiumcyanürs zu Schwefelwasserstoff 680.

Cyans. Aethyloxyd, Speltungen desselben

501.

Cyansilber, Verh. zu Schwefelwasserstoff Cyanverbindungen, über die Analyse derselben 680. Cyanwasserstoff, Best. 681; vgl. Blau-Cyclopit 811. Dachschiefer, schottischer 910. Dachsteinkalk, Conglomerat in demselben Damourit 825. Dampf: Best. des sp. G. leicht oxydabeler Dämpfe 9; über das sp. G. und die Spannkraft gesättigter Dämpfe 81; Best. der lat. Dampfw. von Dämpfen 78; sp. W. mehrerer 80; Beziehungen zwischen den Spannkräften und Temperaturen bei den Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten 75; Anwendung überhitzter Dämpfe 52. Dampfbläschen, über die Existenz derselben 203 ff. Dampfmaschine mit Wasser- und Aetherdampf 52; vgl. Wasserdampf. Danaît 778 f. Danburit 835. Datolith 834. Declination, vgl. Erdmagnetismus. Delanovit 829. Desmin 817. Diabas der Karpathen 897. Diacetamid 466. Diäthyl-Acetamid 502. Diäthyl-Urethan 502. Diamagnetismus: Theorie desselben 255; über das diamagnetische Verh. mehrerer Substanzen 254 ff.; vgl. Magnetismus. Diamant, Vork. 774; Bekanntwerden großer Diamanten 774, eigenthümlich geformter 774; Diamant als Einschluß in Diamant 774; derber, vgl. Carbon. " Diamantsand von Bahia 930. Disspor 792. Dibensoylphenylamid 465. Dibenzoylsulfophenylamid 465. Dibutyrin 454. Dicatopter 218. Dichroïsmus, vgl. Farben. Dichroït 799. Didym 342, Atomgew. 341; Verbb. 342 ff. Didymhyperoxyd 348. Didymoxyd und Salze desselben 342 ff.; Trennung von Lanthanoxyd 340.

Digitalis grandiflora 568.

Dimorphismus 9. Dinitrophenylsäure 457. Diolein 454. Diorit von der Bergstraße 867; Diorite der Karpathen 897. Dipalmitin 458. Diphanit 823 f. Dipyrotartramid 428. Dispersion, innere 169. 171. Distearin 452. Disthen 795. Divalerin 454. Dolomit vom Hainberg bei Göttingen 925: eisenhaltige Dolomite aus Westphalen 919; Dolomite des Orla-Thals 920 ff. des Vorarlbergs 922, der Salzburger Alpen 923; Dolomit von Saxon in Wallis 924; Neubildung von Dolomit durch Ablagerung aus Quellwasser 929; vgl. Kalkstein. Drainwasser, vgl. bei Bodenkunde. Drüsen, über die Flüssigkeit der Thymusdräse 608. Dünger, Absorptionsfähigkeit des Bodens für den Dünger 743; Conserviren des Stickstoffgehalts des Düngers durch erdige Substanzen (erdige Streu) 748 ff.; vgl. Guano, Pflanzen (Ernährung und Einflus der Bodenbestandtheile). Dysintribit (Dysyntribit) 905 f. Eis, Krystallf. 316; sp. W. 80; Kälte-erzeugung durch das Verdunsten desselben 80; vgl. Wasser. Eisen, Vork. von gediegenem tellurischem 775; Widerstandsfähigkeit 112; Elasticität 118 f. 121; Best. 627; Trennung von Mangan 673; Verkupfern desselben 723; vgl. Roheisen, Stabeisen. Eisenerze, über die Analyse derselben Eisenglanz 788; vgl. Pseudomorphosen. Eisenoxyd, Erk. 640. 672; Best. 627; Trennung von alkalischen Erden 683. 636, von Thonerde 634. 687; Verbb. mit Borsäure und Wasser 318. Eisenoxydhydrat, Uebergang in eine unlöslichere Modification 370. Eisenoxydul, Best. 627. 672. Eisensäure, Bild. 680 f. Eisensinter 838. Eisenspath 848. 919. Eisspath 811. Elacolith 800. Elasticităt : tiber die Torsion von Pris-

men 118;

Elasticitätsgleichgewicht

sphärischer Hüllen 116; Gleichungen des Gleichgewichts eines elastischen Körpers 117; Elasticität der Metalle 117.

Elaylgas, sp. W. 80; Einw. von Hitze und Bild. von Theer u. a. daraus 525. Electricität, Entwickelung in Thieren und in Pflanzen 304 f.; Erregung durch Berührung, vgl. Galvanismus; Erregung derselben durch Bewegung 258 f., durch Reibung 260 (vgl. Electricität im Innern einer hohlen Kugel 260; electrische Anziehung und Abstofsung 260 f.; Luftelectricität 263 ff.; vgl. Condensator, Induction, Leitungswiderstand, Licht, electrisches, Funken, electrischer, Thermoëlectricität.

Electrisirmaschine: verbessertes Amalgam 260; Hydroelectrisirmaschine 260. Electrolyse: Wärmeentwickelung bei der Electrolyse 35 f.; Wanderung der Bestandtheile 278; über das electrolytische Gesetz 279; electrothermische Zersetzungen durch Inductionsströme 283 ff. Electromagnetismus: electromagnetische Wirkungen 246; über die Anziehung der Electromagnete 246; Benutzung des Electromagnetismus zur Erzeugung von Adhärenz 248; electromagnetische Maschinen 248.

Electrometer 262 f.; vgl. Galvanometer. Electroscop für Luftelectricität 263 ff. Elemente, chemische Vertheilung in der Natur 872.

Emailfarben, vgl. Schmelzfarben.

Emerylit 823.

Enceladit 853.

Endosmose 4 f.

Epidot 799; vgl. Pseudomorphosen.

Epistilbit 818.

Erde, über die Gestalt und Dichte derselben 129; Beweise für die Axendrehung derselben 129; über die Aenderung der Rotationsaxe derselben 130. Erde, s. g. faule 893.

Erdmagnetismus: Messung der Inclination mit dem Magnetometer 250; Berechnungen über die erdmagnetischen Kräfte 252; über Störungen der Declination 252 f.; Einfluss einer Sonnenfinsterniss auf die Schwingungen einer Magnetnadel 253; Beob. zu Göttingen 251.

Erdmannit 880.

Erdnussöl, vgl. bei Arachis hypogaea.

Erica carnea, Zus. der Asche 585. Ericinol 573. Ericolin 573.

Ernährung, über den Einflus der stickstoff freien und der stickstoff haltigen Bestandtheile der Nahrung auf die Ernährung 759.

Erythro-Mannit 557. Erythrozym 529.

Esche, Gehalt der Blätter an äpfels.
Kalk 409; Mannitgehalt der Rinde 555.
Essigsäure, Vork. in Fuselöl 441; Darst.
aus Holzessig 732; Verhalten der krystallisirbaren auf warmem Aether 4;
Wärmeentwickelung bei Verb. mit
Basen 20, bei Mischung mit Wasser
33; Verbb. mit Glycerin 455.

Essigs. Aethyloxyd, sp. G., Siedep. und Lösl. 501; sp. W. und lat. Dampfw. 78, sp. W. d. Dampfs 80.

Essigs. Baryt, Krystallf. 436.

Essigs. Bleioxyd, (einfach-) Krystallf. 436; vgl. Bleizucker.

Essigs. Kobaltoxydul, Krystallf. 437. Essigs. Manganoxydul, Krystallf. 437.

Essigs. Nickeloxydul, Krystallf. 437. Essigs. Thonerde 347.

Essigs. Zinkoxyd, Krystallf. 436.

Euklas 800.

Euphyllit 824.

Eupion-Oel, s. g., Fabrikation 766 f.

Färberei, Theorie derselben 768; mit Krapp 769, mit den Einwirkungsproducten der Schwefelsäure auf Indig 769, mit Molybdänsäure 770; vgl. Beizmittel.

Fahlerz 785.

Fallmaschine, Abänderung der Atwood'schen 111.

Farben: Farbentheorie 176; Theorie der Farbenmischung 176; Apparat zur Mischung prismatischer 213; über die Wellenlängen und Oscillationszahlen der farbigen Strahlen im Spectrum (Analogie zwischen den Farben und Tönen) 178; Einfluß der Bewegung der Lichtquelle auf die Farbe 148; Farben trüber Medien 200; über den Polychroïsmus verschiedener Substanzen 198 ff.; Messung der Intensitäte von Farben, vgl. Colorimeter.

Farbenringe dicker Platten 159. Faulbaum, vgl. Rhamnus frangula. Feijaô 980. Feldspathe 805 ff.; über die Constitution derselben 805; vgl. Pseudomorphosen. Feldstein der Vogesen 909. Feldsteinporphyr vom Donnersberg 913, von Gottesgab in Schlesien 913. Felsarten, vgl. Gesteine. Felsöbanyt 791. Ferridcyankalium, vgl. Blutlaugensalz, rothes. Ferrocvankalium, vgl. Blutlaugensalz, gelbes. Ferrocyanwasserstoffsäure, Darst. 405. Fette, künstlich dargestellte 451 ff. Fettsäure 429; Verb. mit Glycerin 455; Substitutionsproducte 429; Amidverbb. vgl. Sebamid und Sebaminsäure. Fetts. Aethyloxyd 430. Fetts. Methyloxyd 430. Feuerstein 789. 790. 926 ff. Fibrin, ob eine gemischte Substanz 587. Fichte, Unters. der verschiedenen Theile 570 ff., des Holzes und der Rinde 580. Fischerit 839. Flachs, bei dem Rösten sich entwickelnde Gase 767. Fleisch, Unters. von ungesalzenem und gesalzenem Schweinefleisch 751; über die Bestandtheile der Flüssigkeit des Froschfleisches 608. Flüssigkeiten, Best. des sp. G. 9; theoretische Untersuchungen über die Ausdehnung, Siedepunkte und spec. Volume 75; Oberflächen rotirender 121; vgl. Ausdehnung, Hydrodynamik und Hydraulik. Fluorescenz 175. Fluorwasserstoff, vgl. Fluíssäure. Flussäure, Aufbewahrung in Gutta-Percha 333. Fluisspath 853; sp. G. 853. Fluswasser 705 ff.; Ammoniakgehalt 705; schwebende Theile der Donau und der Weichsel 888. Formylamin 469. Formyliak 469. Fowlerit 797. Fraxinin 555. Fraxinus excelsior, vgl. Esche. Fritillaria imperialis, vgl. Kaiserkrone. Fumarsäure, Vork. in Schwämmen 561 f., in Corydalis bulbosa 568 f.

Funken, electrischer, Verstärkung des

302; vgl. Induction.

Inductionsfunkens 301; Entladung des-

selben durch unvollkommene Leiter

Furfuramid, Einw. der Wärme 472. Furfurin, Bild. aus Furfuramid 472. Fuselöl von Weingeist aus Korn und Mais, Säuren und Alkohole darin 441: Fuselöl von Weingeist aus Runkelrübenmelasse, Säuren darin 441; Fuselöl von Weintrebern - Branntwein. neue Alkohole darin 503. 504. Futter, über die Zus. und den Nahrungswerth verschiedener Futterarten 759; über die Beziehung zwischen der Zus. des Futters und der Respiration and Ernährung von Thieren 759. Galläpfel, chinesische, Zus. 435; s. g. Bassora- 769; Gerbstoffgehalt verschiedener Arten 685. Gallensteine 616. Gallussäure, Darst. aus chinesischen Galläpfeln 435. Galmei 849. Galvanismus : Stellung der Metalle in der Spannungsreihe 267; galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten 272; Wärmeentwickelung in Stromleitern 285 ft.; wechselseitige Anziehung gleichlaufender Strome 293; vgl. Electrolyse, Induction, Licht, electrisches, Volta'sche Combinationen; Strom, galvanischer, Polarisation, Leitungswiderstand. Galvanometer 267; vgl. Tangentenboussole, Voltameter. Gasbeleuchtung mittelst Wasserstoff 765; über White's Hydrocarbonprocess 765; vgl. Leuchtgas, Gasbrenner. Gase, Apparate zum Auffangen und Messen 703; sp. W. derselben 48. 79 f.: Verdichtung an starren Körpern 123 ff.; Einfluss der Oberfläche der Hülle auf die Ausdehnung 125; über den Ausfluss derselben 126; Temperaturänderung bei Volumänderung derselben 21. 37 ff. 43. 62, beim Ausströmen von Gasen 52. Gehirn 610 ff. Gelbbeeren, s. g. chinesische 535. Gelbschoten, s. g. chinesische 536. Gerberei, Gehalt verschiedener Substanzen an Gerbstoff 685. Gerbeiture, Best. 683. Gerbs. Chinin 475. Gerbstoff, vgl. Gerbsäure. Geschiebe, Eindrücke in denen der Mo-

base-Formation 882.

Arten 586.

Geschwindigkeit, Messung derselben mittelst des Pendels 107, mittelst des electromagnetischen Chronoscops 108. Gesteine, Magnetismus derselben 253. 864: Entstehung von Gesteinen: Gültigkeit des Bunsen schen Gesetzes für plutonische Gesteine 864 ff.; Sartorius v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine 871 ff.; Bindemittel sedimentärer Gesteine 890; Absorption von Wasser durch Gesteine 886; Einw. warmer Schwefelquellen 887; vgl. Schieferung. Getreide, Untersuchungen über den Werth der Getreidekörner 753. Getreidestein 758. Gewicht, specifisches, Best. bei Flüssigkeiten 9, bei leicht oxydabelen Dämpfen 9; Beziehungen zur Zus, und zur Krystallf. 10. Gibbsit 791. Giesekit 857. Glasuren 740 f. Glauberit, vgl. Brongniartin. Glaukolith 800. Glimmer 812 f.; optische Eigenschaften 189. 818; Hohlräume und Einschlüsse darin 773; vgl. Pseudomorphosen. Globulin, ob eine gemischte Substanz 587; Verh. beim Gerinnen und zu Kohlensäure 599. Glycerin, Darst. 451; Zus. 450; künstlich dargestellte Verbb. mit Säuren Gold, Vork. und Zus. von gediegenem 774: Krystallisation 775: Gewinnung aus Erzen 726 f., aus goldhaltigem Blei mittelst Zink 726, aus Vergoldungsflüssigkeit 727; Elasticität 119; Best. 628; Legirungen, vgl. bei letzteren. Goldsand von Oláhpian 929. Granat 799 f.; Einschlüsse darin 778. Granit des Riesengebirges 865 f., des Tatragebirges 866 f., des Harzes 867, von Heidelberg 867. Grauwacken der Vogesen 907 ff., von Ramsbeck in Westphalen 909. Greenockit, vgl. Schwefelcadmium. Grün, s. g. Braunschweiger 376. Grünerde 832. Grünstein vom Aetna 876; Grünsteine der Karpathen 896.

Gruppenisomorphismus, vgl. Isomorphis-

Guano 748; s. g. künstlicher 748.

mus.

Gummi - Kino, vgl. Kinogerbstoff. Gusseisen, vgl. Roheisen. Gutta-Percha, zum Aufbewahren und Leiten von Säuren angewendet 704. Gymnit 815. Gyps 844. Gypserde von Obernetschitz in Mähren 929. Gyroscop 129. Gyrotrop, vgl. Commutator. Hämatokrystallin 596. Halloysit 814. Harmalin 478. Harmin, Zus. 478. Harmotom, vgl. Baryt-Harmotom, Phillipsit. Harn, Best, des darin enthaltenen Chlornatriums und Harnstoffs 690 ff.; Gehalt an Harnstoff 605, an Phosphorsäure 606, an Chlornatrium 606; Vork. von Zucker in krankhaftem 606, von Indigo 606; eigenthümliche Säure im Hundeharn 606; Conserviren des Stickstoffgehalts durch erdige Substanzen 743 ff. Harnsäure, Darst. aus Taubenexcrementen 461. Harnsteine 607. Harnstoff, Best. 690 ff. 696; über die Menge des im Harn ausgeschiedenen 605; Verbb. mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd u. a. 588 ff. Hayesin, vgl. Boronatrocalcit. Heliochromie, vgl. Photographie, far-Helix pomatia, Zus. des Gehäusedeckels 615. Helleborin 482. Herapathit, vgl. schwefels, Jodchinin. Herschelit 821. Heteromerit 799. Heulandit 819. Hexachlorhydroxylon 546. Hexachlorxvlon 545. Himbeerspath 848. Himmelsraum, über die Temperatur desselben 95. Hippuritenkalk aus der Gosau 929. Hippursäure, Bild. aus Chlorbenzoyl und Glycocoll - Zinkoxyd 462; Zers. durch Destillation 463. Höfe um den Mond 211: Hof um Kerzenflammen 222.

Gummi, Zus. der Asche verschiedener

Höhenmessung mit dem Barometer 131. Holz, Zus. 761 f.; sp. G. 763; Widerstandsfähigkeit 112; Destillationsproducte desselben 537 ff.; fossiles 884. 913. 917.

Holzessig, roher 538; Gehalt des rohen an Pyrogallussäure 435.

Holzgeist, sp. W. und lat. Dampfw. 78; flüchtige Oele und Kohlenwasserstoffe im rohen Holzgeist 539 f.

Holzkohlen, Zus. verschiedener 761; Eigenschaften der bei verschiedener Hitze dargestellten 762 ff.; Einflus auf das Keimen der Pflanzen 749.

Honig der mexicanischen Honigameise 608.

Hopfenöl 515.

Hornblende 798.

Hudsonit 796.

Hyblit 878.

Hydrargillit 791.

Hydraulik 123.

Hydrobenzamid, Einw. der Wärme 471.
Hydrodynamik, Principien derselben 123;
Lösung einiger hydrodynamischer Probleme 123.

Hydroelectrisirmaschine, vgl. Electrisirmaschine.

Hydromagnesit 851.

Hydrophit 832.

Hydrosilicit 817.

Hygrometer 83.

Idokras 799.

Ilmenit 789.

Inclination, vgl. Erdmagnetismus.

Indigblauschwefels. Kali, Einw. von Natron und Anwendung der Producte in der Färberei 770.

Indigcarmin, vgl. indigblauschwefels. Kali.
Indigfärberei, Anwendung der Einwirkungsproducte der Schwefelsäure auf
Indig 769.

Indig 769. Indigo, Vork. in krankhaftem Harn 606; Prüfung 690.

Induction durch Entladung der Flaschenbatterie 293; Tönen der Nebenbatterie 294; gespannte Electricität durch Induction 294 ff.; vgl. Funken, Magneto-Inductionsmaschine.

Interferenzoscop 213.

Irradiation und verwandte Erscheinungen 218 ff.

Isomorphismus der Basen RO und R<sub>1</sub>O<sub>4</sub> 772; Gruppenisomorphismus 805 f. Isoterebenthen 523. Jarosit 845.

Jenkinsit 832.

Jod, Vork. 329 f. (in Chilisalpeter 337, in Dolomitgestein 924); Erk. 646; Best. 620 ff. 646. 647. 649, neben Chlor oder Brom 623; sp. W. des flüssigen, lat. Schmelzw. und lat. Dampfw. 79; Wärmeentwickelung bei der Verb. mit anderen Substansen 17 ff.; durch Joddämpfe erzeugte Bilder 245.

Jodäthyl, Einw. von Zinn 484, von Kupfer und Kupferverbb. 484, von Blei und Bleinatrium 484, von Cadmium 487, von Arsen, Arsenkalium und Arsennatrium 487 ff.

Jodamyl, Einw. von Zinn 369.

Jodmethyl, Einw. von Zinn 483.

Jodnitroharmidin 481.

Jodönanthyl 509.

Jodsäure, Best. 625; Krystallf. des Hydrats 330.

Jods. Natron, Krystallf. 331.

Jodsilber, natürlich vorkommendes 854. Jodteträthylammonium, vgl. bei Teträthylammonium.

Jodzink-Ammoniak, Krystallf. 866.

Jodzinn SnJ 369.

Johannisbeerstrauch, Rinde des rothen 563.

Jurakalkgesteine von England 926.

Kämmererit 834.

Kaffee, Wirkung auf den menschlichen Organismus 751; Surrogate 752.

Kaiserkrone, Zus. der Knollen 758.

Kakodyl der Valeriansäure 439; Kakodyl der Aethylreihe, vgl. Arsenbiäthyl.

Kali, Wärmeentwickelung beim Mischen mit Wasser 33; Darst. von reinem Kalihydrat 336, Aufbewahren von kohlensäurefreiem 336.

Kalk, Best. 628.

Kalk, hydraulischer, von Zizers in Graubunden 923, von Günsberg bei Solothurn 924; Anal. des hydraulischen Kalks 635. 663.

Kalkspath 846; vgl. Pseudomorphosen.
Kalkstein von Sinsheim 925, aus der
Kreideformation von Hamm 926; Kalkstein von Wolfgang in Oberösterreich
923, von Krumau in Böhmen 924,
von Günsberg bei Solothurn 924; Kalksteine des Orla-Thals 920, von Zizers
in Graubünden 923; tertiärer Kalkstein

von Neesham in England 929; vgl. Dolomite, Jurakalkgesteine, Kreide. Kaolin, vgl. Pseudomorphosen.

Kapnomor 541. 547.

Karphostilbit 819.

Kartoffeln, über die Aufbewahrung derselben 757 f.; Zus. der Knollen 758, der Asche derselben 580.

Kernkrystalle 861.

Kerolit 814.

Kesselstein, Verhütung desselben 734 f. Kieselerde, Löslichkeit und Hydrate derselben 350 f.; lösliche in Formationen 894 f.; künstlich krystallisirte 6.

Kieselkalk 929.

Kieselsinter aus Quellen abgesetzt 719. Killinit 805.

Kinogerbstoff 434.

Kinosäure 435.

Kleie, über die Zus, und den Nahrungswerth derselben 756 f.

Klingsteinschiefer von Island 875, vom Aetna 876.

Knochen, Zus. des Unterkiefers bei der s. g. Phosphor-Krankheit 614; Zus. alter menschlicher 614, fossiler 614 f.

Knochenkohle, Prüfung derselben 640. Kobalt, Vork. in Mineralwasser 717; Erk. 674; Trennung von Arsen und Antimon 634; Trennung von Nickel 674. 678, von Zink 678, von Mangan 679; passiver Zustand 273; ammoniakalische Kobaltverbindungen 372.

Kobaltoxydul, krystallinische Modification 372; Trennung von alkalischen Erden 634.

Kohle, Einw. starker Hitze 319; vgl. Braunkohlen, Steinkohlen, Holzkohlen, Knochenkohle, Kohlenstoff, Steinkohlen.

Kohlen, s. g. versteinerte aus der Steinkohlenformation von Saarbrücken 917. Kohleneisensteine aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken 914 f.

Kohlenoxyd, sp. W. 80.

Kohlensäure, sp. W. 80; Absorbirbarkeit in Wasser 317; Einw. auf Lackmustinctur 320; Best. 641.

Kohlens. Bleioxyd, künstlich krystallirt 7. Kohlens, Chinin 475.

Kohlens, Cinchonin 475.

Kohlens. Didymoxyd 345.

Kohlens. Kalk, Unterschied in der Verbindungswärme bei Kalkspath und bei Arragonit 16.

Kohlens. Kupferoxyd-Natron, krystallisirtes 6.

'Kohlens. Natron, vgl. Soda und Tr Kohlenstoff, Darst. von krystallisirtem Kohlenwasserstoff C, H, vgl. Sumpfi C.H. vgl. Elayl.

Korit 878. Korund 789.

Krablit 807.

Krüfte : über das Princip der Erhalt der lebendigen Kräfte 108: über Gesetz der Kraftumwandlung 104 Krappfärberei 534, mittelst s. g. Prot substanzen 769.

Krapp-Purpur 534 f.

Krappwurzel, über die Farbstoffe der ben 526 ff.

Kreide 927; Kreidetuff von Maestricht! Kreosot 540 ff.

Kryptolith 840.

Krystalle : Krystallbildung durch lang eingeleitete chemische Wirkung 5 optische Verhältnisse, vgl. bei Lic Krystallform, Beziehungen zur Zus. zum sp. G. 10, zur Circularpolai tion 194.

Kümmelöl 511.

Kürbissfrucht 566.

Kupfer : Gewinnung, vgl. Kupferk Reduction durch die Bucholz'sche K 834; Vork. im Blut 601; Best. 6 Trennung von Zink 676, 678, Eisen 677, von Wismuth 678, Nickel 678; von Quecksilber 679; Ei von Chlorammonium 374; schwefl Verbb. 372; Cyanverbindungen 402 Legirungen mit Zinn 376; and Legirungen vgl. bei letzteren; auch Verkupfern.

Kupferblüthe 786. Kupfererze, Analyse derselben 632.

Kupferglanz 779. Kupferkies, über die s. g. Cämentat desselben 724.

Kupferwismuthglanz 785. Kynurensäure 606.

Labrador 810.

Lackmustinctur, Einw. schwacher Sau 320.

Lactuca virosa 564. Lactucarium 564.

Lactucon, Zus. 556.

Lampen : chemische für hohe Hitzegn 704; Glasbläserlampen mit erhitz Lust 704, mit Gas 704.

Lancasterit 851.

Lanthan, Atomgewicht 341.

Lanthanit 850.

Lanthanoxyd, Trennung von Didymoxyd 340.

Lateritformation 892.

Laurin 555.

Laurostearin, Zus. 450.

Laurostearinsäure, Zus. 450.

Laven, Magnetismus derselben 253. 864;

Laven des Aetna's 878. 876. 905, von Teneriffa und Fogo 908 f.; Salse auf Lava 885.

Lavendulan 839.

Lazulith 840.

Leadhillit 845.

Legirungen, Zus. solcher aus Gold und Silber, Gold und Kupfer, Kupfer und Blei an verschiedenen Theilen einer gegossenen Masse 730; über die technisch gebrauchten Legirungen 781; Legirungen zu Zapfenlagern 731; vgl. Britanmiametall, Bronze, Messing, Münzen.

Leidenfrost'scher Versuch, vgl. sphäroidaler Zustand.

Leinen, Untersch. von Baumwolle 768.
Leitungswiderstand, electrischer, über
ein Grundmaß desselben 274; Leitungswiderstand tropfbarer Flüssigkeitan 275; electrisches Leitungsvermögen erhitzter Gase 276, von Mineralien 772; Beziehungen des Leitungsvermögens für Electricität zu dem für
Wärme 92.

Lenzin 814.

Leonhardit, demselben ähnliches Mineral 821.

Lepidokrokit 792.

Leuchtgas, Anwendung in chemischen Lampen und zu organischen Analysen 704; vgl. Gasbeleuchtung.

Leucin, Bild. aus Seide 616; Verh. zu salpeters. Quecksilberoxyd 587.

Licht: Messung der Intensität, vgl. Photometrie; Geschwindigkeit desselben 149; neue Theorie der Lichtbewegung 151; Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 150; Transversalschwingungen des Lichtes 151; Beugung des Lichtes 153; Beobachtung der Beugungsphänomene mittelst des Mikroscops 153; Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes 153; metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen 156; Brennlinie durch Brechung an einem Kreise 159; Far-

ben dicker Platten 159; epipolisirtes Licht 167; Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes 167; Polarisation durch Brechung in Metallen 179; Brechung des Lichtes in einaxigen Krystallen 179 ff., in einaxigen Zwillingskrystallen 183; Interferenzerscheinungen einaxiger Krystalle im polarisirten Lichte 184; epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte 184; photographische Darst. von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten 186; Best. des Winkels der optischen Axen bei zweiaxigen Krystallen 189 ff.; Farbenerscheinungen in doppelbrechenden Prismen 192, an gekühlten Gläsern im zurückgeworfenen Tageslicht 192; optische Erscheinungen an angefressenen Krystallflächen 192, an aufgestrichenen Krystallpulvern 198; Drehungsvermögen organischer Substanzen 193, organischer Basen 193; Beziehungen der Circularpolarisation zum chemischen und krystallographi-schen Verhalten der Körper 194; Drehung der Polarisationsebene durch den Magnetismus 257; Absorption des polarisirten Lichts in doppelbrechenden Krystallen und Untersch. der ein - und der zweiaxigen 194; chemische Wirkungen des Lichtes 233 ff. (vgl. Photographie); electrisches Licht im leeren Raum 287, in Flüssigkeiten 288, durch Inductionsströme 287, constantes 288; vgl. Interferenz, Photometrie, Spectrum, Farben; optische Erscheinungen in der Atmosphäre, vgl. bei Atmosphäre und die einzelnen.

Liebenerit 825. 857.

Limettenöl, Einw. von chroms. Kali und Schwefelsäure 516.

Limettsäure 516.

Linaracrin 568.

Linaresin 568.

Lingria vulgaris 568. -

Linarin 568.

Linarosmin 568.

Lindackerit 838.

Lithion, Darst. 337.

Lithographien, photographische 240. Lösungen, Veränderung des Gebalts beim

Lösungen, Veränderung des Gebalts beim Stehen durch die Schwerkraft 310. 886. Loxoklas 807.

Luft, atmosphärische, sp. W. 79; Abkühlen durch Ausdehnung 67; Wärme-

٠

wirkungen bei Volumveränderung und Ausströmen, vgl. bei Gase; mechanische Wirkung erhitzter 50 ff. (vgl. calorische Maschine); über den Jodgehalt derselben 329 f.; Ammoniakgehalt 333 f.; vgl. Atmosphäre. Luftelectricität, vgl. Electricität. Luftfahrten, Beobachtungen bei solehen 135 f. Luftpumpe, Verbesserungen daran 127. Luftspiegelung 208 ff. Luteokobaltiak 372. Lycopodien, Zus. der Asche verschiedener 586. Magnesia, Darst. reiner 339; Trennung von alkalischen Erden 638, von Alkalien 638. 662. 663. Magnesit 847 f. Magneteisen 793; vgl. Pseudomorphosen. Magnetismus : Magnete aus Gulseisen 246; Magnetismus der Felsarten 253. 864; über das magnetische Verhalten mehrerer Substanzen 254 ff.; Wirkung des Magnetismus auf polarisirtes Licht 257; vgl. Diamagnetismus, Electromagnetismus, Erdmagnetismus. Magneto-electrische Maschine, über die Wirksamkeit derselben je nach der Geschwindigkeit der Umdrehung 302. Magnetoscop 254. Malamid 411 f.; Verbb. mit Tartramid 418.

Mandelsteinporphyr von Weisig 897.
Mangan, Best. 626. 629; Trennung von
Eisen 673, von Nickel 673. 678, von
Zink 678.
Manganalaun 845.
Manganhyperoxyd, Best. 626.
Manganoxyde, Einw. von Chlor 631.
Manganoxydul, über die Färbung seiner
Salze 358.

Malamins. Aethyloxyd 411.

Manganspath 848.

Manuit, Vork. in der Eschenrinde 555. Manometer, neue Einrichtungen 127. Margarin, Einw. von Chlor und Brom 450.

Margarinsäure, ob eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure 449. 450; Verbb. mit Glycerin 453; Einw. von Chlor und Brom 451.

Margarit 828. Margarodit 825. Markasit, vgl. Speerkies. Marmor von Villmar in Nassau 920. Maschine, mit Dampf getriebene, vgl.
Dampfmaschine; mit erwärmter Luft
getriebene, vgl. calorische Maschine.
Meerssonde 131.
Meerzwiebel 563.
Mehl, Untersch. der verschiedenen Arten

Mehl, Untersch. der verschiedenen Arter
756.
Meionit 800

Mejonit 800.

Melanochroït, vgl. chroms. Bleioxyd 8 PbO, 2 CrO<sub>1</sub>.

Melasse, absorbirende Kraft für Wasser 753; vgl. Zuckerfabrikation. Melinit 815.

Menthencampher aus Wurmsamenöl 514. Mergel aus der Gosau 929.

Mesityloxyd 540.

Mesolith 819; s. g. von Hauenstein 822.
Messing, Zus. 726; Elasticität 118. 121.
Metalle, Elasticität derselben 117; über
die Reduction derselben durch die
Bucholz sche Kette 834; Reduction
einiger Metalle auf electrolytischem
Wege 335, vgl. die einzelnen.

Metaterebenthen 523.

Meteorsteine 931, von Wolfsmühle bei
Thorn 931, von Mezö-Madaras (Siebenbürgen) 934, vom Löwenflusse in Südafrika 934, von Ruff's-Mountain in
Süd-Carolina 934, von Cosby's Creek
in Tennessee 935.

Methplumbäthyl 484.

Methyläthercamphersäure 431.

Methylamin, Bild. bei Destillation von

rohem essigs. Kalk 467. Methylmorphin 477.

Methylönanthyläther 510. Metylenstannäthyl 484.

Mikrometer 215.

Mikroscop, Verbesserungen daran 214; Vergleichung verschiedener Mikroscope 214.

Milch, Prüfung 690; Reaction der frischen 602; Zus. verschiedener Arten 602 ff.; über den Albumingehalt der Milch 602 ff.; Zus. der Asche 605; Zus. krankhafter und abnormer Milch 608 f.; milchartige Secretion bei Neugebornen 605.

Milchs. Eisenoxydul, Darst. 431.

Mineralien, künitliche Nachbildung krystallisirter 5 ff.; electrisches Leitungsvermögen 772; Hohlräume und Einschlüsse in denselben 778; Absorption von Wasser durch dieselben 886.

Mineralsysteme 773.

Nuttalit 800.

Mineralwasser 709 ff.; Ursprung derselben, vgl. Schwefelwasser. Mörtel, hydraulischer, vgl. Kalk, hydraulischer. Mohn, Kapseln des weißen 565; Mohnblätter 565. Molasse-Formation, Eindrücke in den Geschieben derselben 882. Molybdan, Reduction auf electrolytischem Wege 335. Molybdänglanz 780. Molybdänsäure, Erk. 671; Anwendung in der Färberei 770. Molybdans. Ammoniak, Verb. mit phosphors. Ammoniak 355. Molybdäns. Kali, Verb. mit phosphors. Kali 355 f. Molybdäns. Natron 356. Monobutyrin 454. Monolein 453. Monomargarin 453. Monopalmitin 453. Monostearin 452. Monovalerin 454. Monrolit 795. Morgenröthe 202. 213. Morphin, Krystallf. des valerians. Salzes 476; Einw. von Jodathyl, Jodmethyl u. a. 476. Mosandrit 835. Münzen, antike 725. Murexid, optische Eigenschaften 199. Muschelkalk von Sinsheim 925. Mutterkorn 562. Myristinsäure, Vork. in der Butter 448; Zus. 450.

Nadeleisenstein 792. Naphtalin, Bild. 526. Natalkörner 535. Natrolith 820. Natron, Erk. auf optischem Wege 661; Wärmeentwickelung beim Mischen mit Wasser 33. Natronsalpeter, vgl. salpeters. Natron. Nebel, Ammoniakgehalt 706. Nemalit 791. Nickel, Vork. in Mineralwasser 717; Erk. 674; Best. 677; Trennung von Arsen und Antimon 684, von Mangan 673. 679, von Kobalt 674. 678, von Kupfer 678; passiver Zustand 278. Nickelarsenikglanz 779. Nickelerze, Analyse derselben 632. Nickeloxydul, Trennung von alkalischen Erden 634.

Nickelsmaragd 850.
Nicotin, Einw. von Jodäthyl 470.
Niobium und Verbb. 358 ff.
Nitrocinnamid 438.
Nitroharmalidin 478.
Nitroharmidin 479.
Nitroprussidkalium, Darst. 406.
Nitroprussidverbindungen, Bild. 406.
Nitrozimmtsäure, wasserfreie 438.
Nontronit 815.
Notit 878.
Nullpunkt, absoluter 105; vgl. bei Thermometrie.

Obsidian von Teneriffa 903. Oel des ölbildenden Gases, vgl. Chlorelayl. Oelbildendes Gas, vgl. Elaylgas. Oele, fette, Wärmeentwickelung mit Schwefelsäure 688; Erkennung der Mischung und Unterscheidung verschiedener 688 f. Oele, flüchtige, Vorlage zum Auffangen derselben 704; Prüfung 688; Erk. von Alkohol darin 688. Oelfarben, Verh. und Bereitung 771. Oelkuchen: Nahrungswerth von Rapskuchen 759. Oelsäure, Verbb. mit Glycerin 453 f.; Einw. von Chlor und Brom auf Oelsaure 451; Oelsaure des Rapsöls 444 f.; Oelsäuren des Rindstalgs 445; Oelsäure der Butter 447 f. Oenanthyläthyläther 509. Oenanthylalkohol 505 ff.; Einw. von Sauerstoff 508. Oenanthylamyläther 510. Oenanthylmethyläther 510. Olein, Einw. von Chlor und Brom 450. Oligoklas 808. Olivin 798. Onofrit 842. Oolith von Gloucestershire 926. Oolithstructur, über den Ursprung derselben 882. Opal 790. Opium 565. Orthoklas 807. Othyl 891. Owenit 833. Oxalsäure, Anwendung in der volumetrischen Analyse 618. 627; Salze der-

selben 407 ff.; Zers. bei der Electro-

lyse der Salze 407.

Oxals. Ceroxydul 340.

Oxals. Didymoxyd 846.

Oxals. Silberoxyd 409. Oxals. Zinnoxyd 408. Oxals. Zinnoxydul 408. Oxals. Zirkonerde 349. Oxoluin 587. Oxyde, Isomorphismus der Basen RO und R,O, 772. Oxylizarinsaure 535. Oxypinotannsäure 574. Ozarkit 822. Ozon, Untersuchungen über die verschiedenen Arten 313. Ozonometer 315. Palaeokrystalle 861. Palagonit, Bild. 876 ff.; Palagonit von Sicilien und von Island 876 ff., von der Rhön 899, von Kostenblatt in Böhmen 900. Palladäthylamin 389. Palladäthyldiamin 389. Palladamin-Verbindungen 882. Palladanilamin 389. Palladdiamin-Verbindungen 386. Palladium, Best. 648. Palmitinsäure, Vork. im Rindstalg 446, in der Butter 447 f., in Canthariden-fett 449; Zus. 446. 450; Schmelzp. 446; Verbb. derselben 446 f., mit Glycerin 453. Palmitins. Aethyloxyd 447. 502 f. Palmitins. Amyloxyd 503. Palmitins. Methyloxyd 502. Paracitronsäure 409. Paradieskörner 565. Paraffin, Fabrikation 766 f. Paramagnetismus, vgl. Magnetismus.

Passivität von Nickel und von Kobalt

Peganum Harmala, Untersuchungen über

Pendel, Bewegung desselben auf der

die in den Samen enthaltenen Basen

Paramorphosen 860.

Pechstein vom Obersee 898.

Pelopium u. Verbb. 353 ff.

rotirenden Erde 129. Pentachlorxylon 546. Petalit 803.

Pfeifen, vgl. Akustik.

Parastilbit 818.

Parophit 906.

273.

478.

Petrolen 525.

Oxals. Kalk, Vork., vgl. Thierschit.

Oxals. Kupferoxyd 409.

Oxals. Manganoxydul 409.

Pflanzen, Athmen derselben 557 ff.; Abhängigkeit derselben von der Atmosphäre 558 ff.; Assimilation des Stickstoffs 558. 560; Einflus von Stickoxydul 558 f., von Leuchtgas 559 f.; Einflus der Holzkohle auf das Keimen 749; Wurzelabsorption 560; Pflanzenernährung 560. 749; Einfluss der Bodenbestandtheile 585. 749. 926; Zus. der einzelnen Theile (auch der Asche) bei Salix vitellina 581 ff., beim Kirschbaum 761. Pflanzenaschen, über die Analyse derselben 660. Phillipsit 821. Phlobaphen 579. 580. Phönicinschwefelsäure, vgl. Purpurschwefelsäure. Phosphor, Erk. in Vergiftungsfällen 641; über die Natur des amorphen 321; sp. W. des amorphen 77; Unterschied in der Verbindungswärme der verschiedenen Modificationen 24; Wärmewirkung beim Uebergang von gewöhnlichem in amorphen 29; Einw. des Phosphors auf mehrere Salze 321 f. Phosphorescenz der Seethiere 145. Phosphormangan 359. Phosphorsäure, Best. 642. 672; Wärmeentwickelung beim Mischen mit Wasser 82; über die vermeintliche Flüchtigkeit derselben 322; Einw. von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreie Phosphors. Bleioxyd, Krystallf. v. 3 PbO, PO, 841. Phosphors. Didymoxyd 345. Phosphors. Kalk: 2 CaO, HO, PO, + 4 HO und 3 CaO, PO, künstlich krystallisirt 7. Phosphors. Magnesia - Ammoniak, Lösl. 889. Phosphors. Natron, Einw. von Salzsäure auf gewöhnliches 822 f. Phosphors. Quecksilberoxyd 381. Phosphortitan 852. Photographie 234 ff., auf Papier 284, auf Collodion 235. 242, auf Stahl 236 ff., 240 (photographische Stahlstiche 236 ff.), auf lithographischem Stein (photographische Lithographien) 240, auf Wachspapier 242; photographische Abbildungen mit dem Kalklicht-Mikroscop 242, für das Stereoscop 243; farbige Photographic (Heliochromic)

Photometrie: Lösung verschiedener photometrischer Probleme 145; Photometer Bernard's 146, Arago's 148, Babinet's 148. Phycit 556 f. Picamar 540. 541. Pichurimbohnen, flüchtiges Oel derselben Pikraminsäure 459. Pikrinsäure, Einw. von Schwefelwasserstoff 459. Pilze, vgl. Schwämme. Pilzsäure 561 f. Pinicorretin 577. Pinicortannsäure 577. Pinipikrin 572. 578. 579. Pinitannsäure 575. Pinus australis, flüchtiges Oel, vgl. Terpentinöl. Pinus maritima, flüchtiges Oel, vgl. Terpentinöl. Pinus sylvestris, vgl. Fichte. Pittakall 540. 541. Pityxylonsäure 580. Platin, Vork. in Nord-Amerika 775; Elasticität 119. 121. Platinerz, Zus. des californischen 775; neues Metall in demselben 389. Pleochroïsmus, vgl. Farben. Pleonast 794. Plumbäthyl, vgl. Bleiäthyle. Polarisation, electrische 272; Polarisation des Lichts, vgl. bei Licht. Polyadelphit 799. Polyargit 825. Polybasit 786. Polychroïsmus, vgl. Farben. Polyhalit 844.

Polymorphismus 9; vgl. Dimorphismus. Porphyr des Thüringer-Waldes 869, von Zinnwald 869, von Arran 869, von Waldenburg in Schlesien 869, von der Bergstrasse 869; vgl. Feldsteinporphyr, Mandelsteinporphyr, Quarzporphyr.

Präcipitat, neuer weißer 381. Propionsaure, Vork. in Wein 438; propions. Verbb. 438.

Propylätherschwefelsäure 504.

Propylalkohol 502.

Propylamin, Bild. aus Mutterkorn 563.

Prosopit 859.

Pseudomorphosen 854 ff.; endogene 860 (vgl. Paramorphosen, Palacokrystalle. Kernkrystalle); Pseudomorphosen von Magneteisen nach Glimmer 854, von Eisenglans nach Kalkspath 855, von

Brauneisenstein nach Malakolith 855, von Talk nach Cyanit 856, von Kaolin nach Feldspath 856, von Epidot nach Wernerit 856, von Glimmer nach Wernerit 857, von Weissbleiers nach Hornblei 858, von Kalkspath nach Arragonit 858, von Kaolin nach Prosopit 858, von Feldspath nach Skapolith 860.

Pseudoscop 224. Psilomelan 793. Purpurin 534 f.

Purpurschwefelsäure, Anwendung sum Färben 769.

Pyrocitronsäure, vgl. Citraconsäure. Pyrogallussäure, Vork. im rohen Holsessig 435; Darst. aus chinesischen Galläpfeln 435.

Pyromelin 845. Pyromorphit 840.

Pyroschleimsäure, Darst. 431.

Pyrotraubensäure 425.

Pyroweinsäure, Bild. 425; Amidverbindung vgl. Dipyrotartramid.

Pyroweins. Ammoniak, neutrales 427; Destillationsproducte des sauren 428. Pyroxylin, vgl. Schiefsbaumwolle.

Quadrate, Methode der kleinsten, vgl. Beobachtungen, Berechnung derselben, Quarz 789; vgl. bei Kieselerde.

Quarzporphyre, über die Zus. derselben

868; vgl. Porphyr.

Quecksilber, Capillardepression 3; Durchdringbarkeit von Metallen durch Quecksilber 376; Trennung von Kupfer 679.

Quecksilberoxyd, Einw. desselben auf Ammoniakverbindungen 377.

Quellwasser 705 ff. Quetschhahn 617.

Rainfarnöl, Einw. von chroms. Kali und Schwefelsäure 517.

Raps: über die Ernährung des Sommerraps 749.

Rapsöl, fette Säuren darin 443 ff.

Realgar, Vork. in Braunkohle 784.

Rechnung: über Ausgleichungsrechnungen, vgl. bei Beobachtungen.

Regenbogen, eigenthümliche Phänomene der Art 211; Regenbogen auf einer Wasserfläche gesehen 211; Theorie der überzähligen 212.

Regenmesser 131. Regenwasser, Zus. 705. 707 f.; über den Jodgehalt desselben 329 f.; Ammoniakgehalt 705 ff. Respiration, vgl. Athmen. Rhabarberwurzeln, Zus. der Asche 581. Rhamnoxanthin 536. Rhamnus frangula, Farbstoff in der Wurzelrinde 536. Rhodochrom 834. Rhodonit 797. Rhodophyllit 834. Ricinölsäure, Einw. von Kali 505 ff. Ricinusöl, Einw. von Kali 505 ff. Rindstalg, Zus. desselben 445. Römisch-Kamillenöl, Einw. von Kalihydrat 432. Roheisen, Fabrikation 720 ff.; Anwendung des Aetzkalks beim Schmelzen 720; Verminderung des Schwefelgehalts durch Darstellung mit gereinigten Coaks 720; über die Analyse desselben 673; Zus. 720. 722. Romeit (Romein) 837. Rosellan 825. Roseokobaltiak 372. Rosit 825. Rosmarinöl, Einw. von chroms, Kali und Schwefelsäure 517. Roßkastanie, Zus. der Kerne 566. Rotation, Theorie derselben 109; Fessel's Rotationsmaschine 109; Oberflächen rotirender Flüssigkeiten 121; vgl. Centrifugalkraft, Schwungkraft. Rothbleierz, vgl. chroms. Bleioxyd. Rotheisensteine aus Westphalen 919. Rothgültigerz 786. Rothkupfererz 786 f. Rubiacin 532. Rubiacinsäure 532. Rubiadin 527 f. Rubiadipin 530. 533. Rubiafin 530. 531. Rubiagin 530, 532. Rubian, Zersetzungsproducte durch Alkalien 527, durch Fermente 529. Rubiretin 527, 530. Rüben, über die Aufbewahrung derselben 757 f. Runkelrüben, Zus. verschiedener 752; vgl. bei Rüben. Rutil 786. Rutinsaure, Vork. in den s. g. chinesischen Gelbbeeren 535.

Saccharometer, optisches 216; Saccharometrie mittelst Araometer 537. Säuren, Constitution der organischen 390 ff., der zweibasischen namentlich 392 ff.; electrolytische Zers. der Salze einiger organischen Säuren 407. Salicin, Vork. in den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria 569. Salicylige Säure, Bild. in den Blüthen der Spiraea ulmaria 569; als Reagens auf Eisenoxyd 672. Salicylsäure, Const. 433; als Reagens auf Eisenoxyd 672. Salit 796. Salix vitellina, über die unorganischen Bestandtheile der einzelnen Theile im Frühjahr und Herbst 581 ff. Salmiak, vgl. Chlorammonium. Salpeter, vgl. salpeters. Kali. Salpetersäure, über die Bildung derselben aus Ammoniaksalzen beim Uebergang in den Harn 333; Fabrikation salpeters. Salze aus Ammoniak 732; Erk. 654; Best. 654. 655; Wärmeentwicklung bei Verb. mit Basen 20, bei Mischung mit Wasser 32 ff. Salpeters. Bleioxyd, Krystallisation desselben 369. Salpeters. Didymoxyd 344. Salpeters. Eisenoxyd 371. Salpeters, Kali, Best. desselben im Schiefspulver 655. Salpeters. Natron, Vork. in Peru 886; Vork. von Jod und Brom im Chilisalpeter 337. Salpeters. Quecksilberoxydul, Verbb. des basischen mit anderen salpeters. Salzen 377. Salpeters. Salze, Zers. durch Phosphor u. a. 322. Salpeters. Uranoxyd, Darst. aus Uranpecherz 740. Salpetrigs. Aethyloxyd, Darst. 501. Salze, Beziehungen zwischen Wassergehalt und Constitution 317. Salzsäure, Wärmeentwickelung bei Verb. mit Basen 20. Salzs. Papaverin 476. Sandkalk 846 f. Sandsteine, Bindemittel derselben 890. Santonin, Darst. 555. Saponin 554. Saponit 826. Sassafrasöl, Einw. von Chlor 517. Sauerstoff, sp. W. 80; Absorbirbarkeit in Wasser 317; Wärmewirkung bei der Verb. mit andern Substanzen 17 ff.; verschiedene Zustände desselben und darauf beruhende Farbenveränderungen 312; vgl. Ozon.

Schall, Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen 45; Einflus der Bewegung der Schallquelle auf die Tonhöhe 143.

Scheelit 837.

Scheiben, stroboscopische, neue Einrichtungen und Anwendungen 224.

Schieferthone aus dem Steinkohlengebirge von England, Rheinbaiern, Schlesien 913, von Saarbrücken 917.

Schieferung der Gesteine, über den Ursprung der transversalen 881.

Schiessbaumwolle, Darst. zur Collodionbereitung geeigneter 547; Lösl. in Holzgeist 549 f.; Umwandlung in gewöhnliche Baumwolle 550.

Schießpulver, über die Zus. und Eigenschaften 764; Best. des Salpetergehalts 655; Entzündung desselben durch Inductions - Electricität 286; Gas - und Wärmeentwickelung bei der Verbrennung 26.

Schlacken, Zus. verschiedener Hohofenschlacken 721 ff., von Frischschlacken 721. 722, einer Schlacke vom Nickelschmelzen 726.

Schmelzfarben 740 f.

Schneckenschalen 615.

Schnee, Ammoniakgehalt 705.

Schwämme, Unters. einzelner und der darin enthaltenen Säuren 561 f.

Schwammsäure 561 f.

Schwefel, Entzündungstemp. 764; Wärmeentwickelung bei der Verb. mit andern Substanzen 17 ff.; über verschiedene Modificationen desselben 323; blauer Schwefel 324; Verbindungswärme der verschiedenen Modificationen 27 f.; Wärmewirkung beim Uebergang derselben in einander 27. 29; Einw. des Schwefels auf mehrere Salze 321 f.

Schwefeläthyl, sp. W. des Dampfs 80; Verbb. mit Chlormetallen 498.

Schwefelaluminium 328.

Schwefelantimon, verschiedene Modificationen 361; Verbb. mit Antimonoxyd 362.

Schwefelarsen, Vork. in Braunkohle 783; Verh. zu Cyankalium 667, zu kohlens. Alkali 670.

Schwefelarsen - Schwefelnatrium 3 NaS, AsS, +-15 HO, Krystallf. 360.

Schwefelbaryum, Darst. 338. Schwefelblei, Einw. von Chlor 630. Schwefelboron 327.

Schwefelcadmium, künstlich krystallisirt 367.

Schwefelcyan, s. g. 406.

Schwefelcyankalium, Bild. auf nassem Weg 407; Einw. von Chlor 406. Schwefelcyanwasserstoff, Best. 681.

Schwefeldidym 343.

Schwefeleisen, Einw. von Chlor 681. Schwefelkalium KS, 336.

Schwefelkies 780 f.; sp. G. 780; Verwachsung mit Speerkies 780.

Schwefelkohlenstoff, sp. W. des Dampfs 80; Erk. 643; Vork. in Steinkohlengas 643.

Schwefelkupfer, Einw. des Chlors 632. Schwefelmagnesium 328.

Schweschmethyl, Verbb. mit Chlormetallen 499.

Schwefelphosphor P.S, Bild. 326.

Schwefelsäure, Fabrikation 732; Darst, reiner 324; Prüfung auf Blei 680; Erk. freier in Vergiftungsfällen 644; Best. 644; Wärmeentwickelung bei Verbb. mit Basen 20, bei Mischung mit Wasser 32 ff.; über den Schwefelsäure und ihrer Hydrate 324; Einw. von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäurehydrat 395.

Schwefels. Bleioxyd, künstlich krystallisirt 7; Zerlegung durch Kalk 736.

Schwefels. Didymoxyd und Doppelsalze desselben 345 f.

Schwefels. Eisenoxyd-Kali, hexagonales, optische Eigenschaften 199.

Schwefels. Jodchinin, Darst. großer Krystalle 197; optische Eigenschaften 198.

Schwefels. Kali - Natron 337.

Schwefels. Nickeloxydul NiO, 80<sub>3</sub>+7 HO, optische Eigenschaften 189.

Schwefels. Quecksilberoxyd 379.

Schwefels. Quecksilberoxydul 378. Schwefels. Thonerde - Kali : cubischer Alaun 349.

Schwefelsilicium 326.

Schwefelwasser, über den Ursprung derselben 894 f.; Einw. warmer auf Gesteine 887.

Schwefelwasserstoff, Apparate-zur Entwickelung desselben 704; sp. W. des Gases 80; Erk. 640; Best. 624; Einw.

auf Lackmustinctur 320; krystallisirte Septarien 929. Verb. mit Wasser 325. Serpentin 831. Schwefelzink, Einw. von Chlor 631. Severit 814. Schweflige Säure, lat. Dampfw. 79; sp. Siderosilicit 878. 879. W. des Gases 80; Erk. 640; Best. Siedepunkt, Beziehungen zwischen dem Siedep. und anderen Eigenschaften 624. Schwefligs. Cadmiumoxyd-Ammoniak 368. bei Flüssigkeiten 75. Schwefligs. Didymoxyd 345. Silber, Ausziehen aus Erzen 726 f.; Scheidung aus Werkblei mittelst Zink Schwefligs. Kupfersalze 372. 728 (durch Abtreiben, vgl. Treibmergel); Gewinnung aus Versilberungs-Schweiß 607. Schwerspath 843; optische Eigenschaften 191. flüssigkeit 727; Reduction durch die Schwer-Uranerz 793. Bucholz'sche Kette 335; Elasticität 119; als Grundmass des electrischen Schwimmsteine, Zus. und Bild. 926. Leitungswiderstands empfohlen 274; Schwingungen von Luftsäulen, vgl. Ferro- und Ferridcyanverbindungen Akustik. Schwungkraft, Versuche über dieselbe 405; Legirungen, vgl. bei letzteren. 109. Silberoxyd, Verbb. mit Borsäure und Scilla maritima, vgl. Meerzwiebel. Wasser 318. Silicate, Aufschließen und Analyse der-Scrophulacrin 568. Scrophularia nodosa 567; S. aquatica 568. selben 638 f. 660 f. 662. Scrophularin 567. 568. Silicium, Reduction auf electrolytischem Scrophularosmin 567. Wege 335. Sebamid 430. Sismondin 827. Sebaminsäure 430. Sisserskit 775. **Se**bin 455. Skapolith 800. Secalin 563. Skolezit 819. Sehen: Theorie des Auges 216; Ver-Skorodit 838. änderungen im Auge bei der An-Soda, Fabrikation 732. Sonne, über dieselbe als Warmequelle, passung 216 ff.; Verschiedenheit der vgl. bei Wärme. Sehweite für verticale und horizontale Sonnenfinsterniss, optische Erscheinungen Linien 218; über die sphärische Abweichung des menschlichen Auges während derselben 210; magnetische Erscheinungen, vgl. Erdmagnetismus. 218 ff.; Täuschungen durch Irradiation und Zerstreuungskreise, vgl. Irradiation; Sonnenstein 309. Gesichtserscheinungen bei halbge-Spatheisensteine 919; vgl. Eisenspath. schlossenen Augenliedern 222; Wir-Speck, Unters. von ungesalzenem und kung complementar gefärbter Gläser gesalzenem 751. Spectrum : über die Fraunhofer'schen beim binocularen Sehen 223; Gedächtniss für Linearanschauungen 223; Be-Linien 167; Längsstreifen im Spectrum urtheilung verticaler und horizontaler 167; vgl. Farben. Speerkies, Verwachsung mit Schwefel-Richtung 223; über die lichtempfindenden Theile der Netzhaut 225; über kies 780. Speichel, Gehalt an Schwefelcyankalium den unempfindlichen Fleck des Auges 228 ff.; Verhalten der unsichtbaren 607. Strahlen zu den Augenmedien 232. Speiskobalt 777 f. Seide, Einw. von Schwefelsäure 616. Sphäroïdaler Zustand 4. Seife, Prüfung 690; Zus. verschiedener Sphen 837. Spiegel, Anfertigung metallener Telescop-Arten 739. Selen, sp. G. der verschiedenen Modispiegel 155; magische Spiegel der ficationen 328 f. Chinesen 155. Selenäthyl und Verbb. desselben 497. Spiraea ulmaria, Vork. von Salicin in Selenigs. Quecksilbersalze 379 f. den Blüthenknospen 569. Selenquecksilber, natürliches 779. Spiritus aetheris nitrosi, Darst. 501. Selens. Quecksilbersalze 379 ff. Spodumen 804. Senarmontit 789. Spreustein 861.

Sprödglaserz 786. Stabeisen : Untersuchungen über den Frischprocess 722; Zus. 722 f.; Einflus eines Vanadingehalts 721. Stahl, Darst. 723, von Gusstahl 723; Elasticität 119. 121. Stahlstich, photographischer 236 ff. Stalactitenbildung 846. 883. Stannäthyl, Verbb. desselben 483. Stannmethyl 482 f. Staurolith 794. Stearen 441. Stearin 445. 450; künstlich dargestelltes 452 f.; Einw. von Chlor und Brom 450. Stearinfabrikation 766. Stearinsäure. Vork. im Rindstalg 446, in der Butter 447 f., in Cantharidenfett 449; Zus. und Schmelzp. 446; Verbb. mit Glycerin 453; Einw. von Chlor und Brom 451; Zers. bei Destillation mit Kalk 440; vgl. Stearinfabrikation. Stein, Widerstandsfähigkeit 112. Steinkohlen, über die Bildung derselben 910 ff.; Zus. verschiedener 760; was ist Steinkohle? 760; Thonerdegehalt in der Asche 760; vgl. Kohlen, s. g. versteinerte. Steinsalz 853. 885; über die Diathermasie desselben, vgl. bei Wärme. Stereoscope 224 f.; photographische Bilder dafür 243. Stibäthylverbindungen 496. Stickoxyd, sp. W. 80. Stickoxydul, Darst. 333; sp. W. 80; Einw. auf Pflanzen 558 f. Stickstoff, sp. W. 80; Absorbirbarkeit in Wasser 317; Best. 650. 654. Stickstoffbenzoyl, vgl. Benzonitryl. Stilbit 817 f. Stilpnomelan 833. Strakonitzit 828. Streu, vgl bei Dünger. Ströme, electrische, Regulator für dieselben 270; Gesetze ihrer Vertheilung in körperlichen Leitern 305; vgl. Electrolyse, Induction. Strychnin, Erk. 686 f.; Verbb. mit

rechtsdrehender und linksdrehender

Sumpfgas, sp. W. 80; Einw. von Hitze

Sulfato-Carbonate of Barytes 843.

Tachyaphaltit 829. Talg, vgl. Rindstalg. Talk, vgl. Pseudomorphosen. Talkspath, vgl. Magnesit. Tanacetum vulgare, flüchtiges Oel, vgl. Rainfarnöl. Tangentenboussole 268 f. Tantalchlorid, Darst. 352. Tantalsäure, Trennung von Wolframsäure und Zinnoxyd 352. Tartramid 416; Verb. mit Malamid 418. Tartraminsäure 416. Telegraphie, electrische 305. Tellur, Darst. im Grossen 363; sp. G. 363; Einw. auf den lebenden Organismus 363. Tellurige Säure, Einw. auf den lebenden Organismus 363. Tellursilber 776. Temperatur (Akustik), wissenschaftliche Best. derselben 143. Terpentinöl, sp. W. und lat. Dampfw. 78; sp. W. d. Dampfs 80; über die verschiedenen Arten 519 ff.; Einw. von Brom 522, von Hitze 522. Tetradymit 777. Teträthylammonium, Zers. der Jodverbindung durch die Einw. der Luft 467. Tetramargarin 453. Tetrapalmitin 453. Tetrastearin 453. Thalia 340. Thalit 340. 826. Thau, Ammoniakgehalt 706. Thaumatrop, vgl. Scheiben, stroboscopische. Thee, Wirkung auf den menschlichen Organismus 751. Theer, Bild. aus ölbildendem Gase 525; Holztheer 539; flüchtige Oele des Buchenholz-Theers 539 f. Thenardit 843. Thermochemie, vgl. Wärme, Entwickelung derselben beim chem. Process. Thermoëlectricität 288 ff.; mechanische Theorie thermoëlectrischer Ströme 68. Thermometrie: Differenzen zwischen dem Luft- und dem Quecksilberthermometer 76; Verrückung des Nullpunkts 76; selbstregistrirendes Thermometer 77. Thiacetonin 400. Thierschit 862. Thomsonit 822.

Weinsäure 421.

Sulfophenylamid 464.

525.

Thoneisensteine von Hamm u. a. 919.

Thonorde, Vork. in Pflanzenaschen 580. 586, in Steinkohlenasche 760; Trennung von Eisenoxyd 634. 637, von alkalischen Erden 686, von Chromoxyd 673; in Wasser lösliches Thonerdehydrat 348. Thonschiefer von Siegen 909, von Klaus-

thal 909, von Ramsbeck in Westphalen

Thymen 517. 519. Thymianöl 517.

Thymin 609.

Thymol 517.

Thymusdrüse, vgl. bei Drüsen.

Titan, Vork. in Mineralwasser 717; Reduction auf electrolytischem Wege 335 f. Titaneisenerz, vgl. Ilmenit.

Titrirverfahren, vgl. Analyse, volumetrische.

Tiza, vgl. Boronatrocalcit.

Toluidin, Entstehung aus dem durch Binw. von Salpetersäure auf Terpentinöl u. a. sich bildenden Harz 469. Toluol 540.

Ton, vgl. Akustik und Schall.

Topas, Hohlräume und Einschlüsse darin 773; optische Eigenschaften 189. Torf, Zus. 760.

Torsion, vgl. Elasticität.

Trachyt vom Val del Bove 876; Trachyte von Teneriffa und Fogo 903 f.; quarzführender Trachyt aus Island 870.

Traubensäure, Ursprung 422; künstl. Darst. 422 f.; Zerlegung 423.

Treibmergel 729.

Trinacrit 878. 879.

Trinkwasser, Einfluss des Gehalts an Jod auf die Gesundheitsverhältnisse 715 f. Triphyllin 840.

Triplit 889.

Trochusdeckel 615.

Trona 852.

Turbine mit heiser Luft 65.

Turmalin, s. g. künstlicher, vgl. schwefels. Jodchinin.

Tyrosin, Bild. aus Seide 616; Erk. 587 f.

Uebermangansäure, Zers. derselben 358. Uebermangans. Kali, Zers. durch Phosphor u. a. 821, durch Schwefelsäure 358.

Unionit 809.

Unterchlorigs. Salze, Analyse 624. Urangelb, Darst. im Großen 740.

Uranoxyd-Natron 740.

Uranoxydoxydul, Darst. aus Uranpechers Uranpecherz 798.

Utricularer Zustand 5.

Valeriansäure, directe Bild. aus Amylalkohol 508; Darst. 439; Verbb. mit Glycerin 454; Kakodyl der Valeriansäure 439.

Vanadium, Vork. in Bohners 358. Verantin 527, 530, 531.

Verbindungen, Classification und Constitution der organischen 390 ff.

Verkupferung von Eisen 723. Versteinerungsprocess 884. 913 f.

Verwandtschaft, über chemische im Allgemeinen 306 ff.; Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen nach der dynamischen Theorie 311; über die multiplen Proportionen 311; s. g. Capillaraffinität 768.

Vitellin, ob eine gemischte Substanz 587. Vitis hederacea, Farbstoff der Blätter 564.

Vitrum Antimonii 362. Voglit 849.

Volta'sche Combinationen : Anwendung verschiedener Flüssigkeiten in der Bunsen'schen Batterie 271.

Voltameter : Fehlerquellen voltametrischer Messungen 281.

Voltzin 786.

Volum, specifisches, gleich krystallisirter Substanzen 10.

Vulkane: Mineralien unter den Auswürflingen des Vesuvs 884; Ursprung valkanischer Salze 885; Exhalation von Wasserstoff 896; vgl. Asche, Lava.

Wachs, Prüfung 690; japanisches, Zus.

Wärme : Wärme der Sonne und Vertheilung der Wärme auf der Sonne 97; Veränderung der erwärmenden Kraft der Sonne mit der Rotation 99; Wärmeentwickelung beim chemischen Process 10 ff., durch Galvanismus 85 f. 285; Wärmewirkung bei Volumveränderungen von Gasen 21. 37 ff. 43. 62. 67, beim Ausströmen von Gasen 52; mechanische Theorie der Wärme 37 ff. 66; mechanische Wirkungen derselben und Anwendung der Wärme als Be-triebskraft, vgl. bei Luft und calorische Maschine und Turbine; Bindung beim Verdampfen 79. 82; lat. Schmelzw., vgl. die einzelnen Substan-

zon; lat. Dampfw. desgl., namentlich Wasserdampf; sp. W., Best. der von Flüssigkeiten 78, von Gasen und Dämpfen 43. 79; Beziehungen der sp. W. zur Zus. und dem Atomgewicht 77; Wärmeleitung im Allgemeinon 83 ff., in Metallen 85 ff., in Holz u. a. organischen Substanzen 92; Beziehungen des Leitungsvermögen für Warme zu dem für Electricität 92: Wärmestrahlung : über die Diathermasie des Steinsalzes 99; Reflexionsfähigkeit des Glases für Wärme 103: Temperatur des Himmelsraums 95; vgl. Ausdehnung, Thermometrie.

Waifa 535. Waizen, Zus. und Eigenschaften der Körner 754 f., der Kleie 756 f.

Warwickit, 853.

Wasser, Ausd. 75; Abkühlung beim Verdunsten 82; Gefrieren im luftverdünnten Raum 80; lat. Schmelzw. 80; Absorptionsvermögen für verschiedene Gase 317; Zus. der darin absorbirten Luft 317. 708; Beziehungen zwischen Wassergehalt und Constitution der Salze 317; über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zerss. 318; vgl. Eis.

Wasserdampf, lat. Dampfw. 78. 82; sp. W. des Dampfs 80; Ausd. des überhitzten 82; Berechnung der Expansion in Dampfmaschinen 83; vgl. Dampfbläschen. Hygrometrie.

Wasserstoff, sp. W. 80; Ansichten über das Freiwerden desselben 315 f.; eigenthümliche Modification 316; von Vulkanen ausgehaucht 896; Darst. zu technischen Zwecken 765.

Wasserstoffhyperoxyd HO2, Bild. bei der Electrolyse des Wassers 282. Wasserstoffhyperoxyd HO, 314.

Weide, vgl. Salix vitellina.

Weinsäure, Verbb der rechts- und der linksdrehenden mit organischen Basen 419 ff.; Amidverbindungen, vgl. Tartramid und Tartraminsaure; Destilla-tionsproducte derselben 424; Zers. bei der Electrolyse der Salze 407; optisch unwirksame 423.

Weins. Ammoniak, neutrales, Krystallf. 415. Saures, Krystallf. 415; Verb. mit saurem äpfels. Ammoniak 417. Weins. Kali, neutrales, Krystallf. 415. Weins. Natron-Kali, Krystallf. 415.

Weins. Wismuthoxyd 364.

Weins. Zinnoxydul-Kali 369. Weintrauben, Aepfelsäure in unreifen 409.

Weifsbleiers, optische Eigenschaften 189 f.; vgl. kohlens. Bleioxyd, Pseudomorphosen.

Weißigit 803.

Wellen: über die Höhe von Wasserwellen 130.

Wellenbewegung : Fortpflanzungegeschwindigkeit von Wasserwellen 123. Wernerit 800.

Wickensamen, Zus. der Asche 586. Williamsit 831.

**W**ind, vgl. Anemograph.

Wismuth, Reduction durch die Buchols'sche Kette 335, mittelst Cyankalium 669; Trennung von Kupfer 678; magnetisches Verh. 255.

Wismuthoxydul 364.

Wörthit 795.

Wolfram (Metall), Reduction auf electrolytischem Wege 335.

Wolframbleierz 837.

Wolframsäure, Einw. von Phosphorsuperchlorid 395.

Wollastonit 796.

Wurmsamenöl 512 ff.

Xenotim, vgl. Ytterspath, Xylit, Zus. 397. Xylochlor 816. Xyloïdin, freiwillige Zers. 550. Xylol 540.

## Ytterspath 841.

Zechstein des Orla-Thals 920. • Zeilithoïd 758.

Zersetzung, chemische, Einfluß des Wassers 318; vgl. Lösungen. Zimmtsäure, Zers. durch Kali 433.

Zink, Reduction durch die Bucholz'sche Kette 335; Best. 675; Trennung von Kupfer 676. 678, von Eisen 677, von Kobalt 678, von Mangan 679; Einw. auf Chlorammonium 366.

Zinkblende 779 f.

Zinkenit 784.

Zinkerze, über die Analyse derselben 631. 634. 675.

Zinkoxyd, Krystallf. 366; Trennung von alkalischen Erden 634.

Zinksalze, Befreien der Lösungen von Eisen 366.

Zinn, Reduction durch die Bucholz'sche Kette 834, mittelst Cyankalium 669; Best. 671; Trennung von andern Substanzen 671; Legirungen mit Kupfer 376.

Zinnkies 783.

Zirkon 795 f.

Zirkonerde 349 f.; Trennung von Thonerde und Eisenoxyd 350.

Zirkonium, Vork. in Mineralwasser 717.

Zucker, Best., vgl. Saccharometr. Einw. auf Eisen 537; Zers. dur trockene Destillation 537.

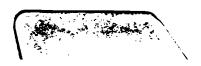
Zuckerfabrikation: Zuckergehalt e Runkelrüben, vgl. bei diesen; Läu rung des Rübensafts 753; Entfärbu der Melasse 753; Zuckerfabrikati mittelst Baryt 753.

Zusammensetzung, Beziehungen zum G. und zur Krystallf. 10, zur sp. 77, zur Circularpolarisation 194.









.

